

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

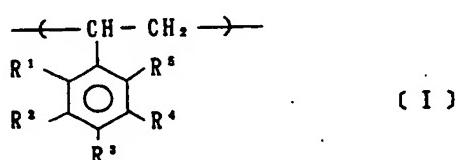


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|--|----|---|
| (51) 国際特許分類5 C08F 12/32 | A1 | (11) 国際公開番号 WO 91/04282 |
| | | (43) 国際公開日 1991年4月4日(04. 04. 1991) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP90/01214 | | (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許)*, DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. |
| (22) 国際出願日 1990年9月21日(21. 09. 90) | | |
| (30) 優先権データ 特願平1/246187 1989年9月21日(21. 09. 89) JP 特願平1/259998 1989年10月6日(06. 10. 89) JP | | |
| (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) | | 添付公開書類 国際調査報告書 |
| (72) 発明者: および 発明者/出願人(米国についてのみ) 渡辺正美 (WATANABE, Masami)[JP/JP] 町田修司 (MACHIDA, Shuji)[JP/JP] 朝日敏 (ASAHI, Satoshi)[JP/JP] 〒299-02 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内 Ohiba, (JP) | | |
| (74) 代理人 弁理士 久保田 康郎, 外 (KUBOTA, Fujio et al.) 〒104 東京都中央区京橋1丁目1番10号 西勘ビル Tokyo, (JP) | | |

(54) Title: ARYLSTYRENE POLYMER AND COPOLYMER AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME

(54) 発明の名称 アリールステレン系重合体及び共重合体並びにその製造方法

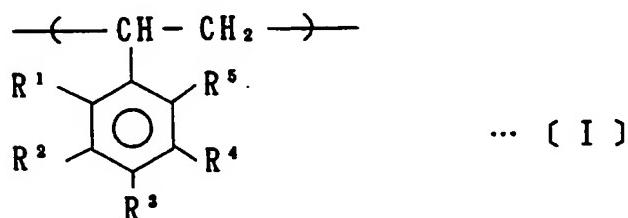


(57) Abstract

An arylstyrene polymer comprising repeating units represented by general formula (I) [wherein R¹ to R⁵ represent substituents containing a hydrogen atom, a halogen atom or at least one member selected from a carbon atom, an oxygen atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, a phosphorus atom, a selenium atom, a silicon atom and a tin atom, and at least one of R¹ to R⁵ represents an aryl group having a hydrogen atom, an aryl group having a halogen atom or an aryl group having a substituent containing at least one member selected from a carbon atom, an oxygen atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, a phosphorus atom, a selenium atom, a silicon atom and a tin atom], said polymer having a degree of polymerization of 5 or more and a stereoregularity which is mainly a syndiotactic structure. The arylstyrene copolymer has high syndiotacticity and exhibits excellent heat resistance, chemical resistance and electrical properties. Further, the styrene copolymer has high syndiotacticity, exhibits a broad range of temperatures wherein thermoforming is feasible, and is excellent in heat resistance. Therefore, the present invention can be effectively utilized as a means for providing a heat-resistant resin, raw materials for films, etc.

(57) 要約 本発明は、

一般式



[式中、R¹～R⁵は、水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を示し、R¹～R⁵のうち少なくとも1つが水素原子を有するアリール基、ハロゲン原子を有するアリール基または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を有するアリール基を示す。]

で表わされる繰返し単位を有する重合度5以上の重合体であり、かつ、その立体規則性が主としてシンジオタクで、チック構造であるアリールスチレン系重合体とその製造方法並びにスチレン系共重合体とその製造方法を提供するものである。

本発明のアリールスチレン系共重合体は、シンジオクティシティーが高く、耐熱性、耐薬品性、電気特性に優れたものである。

さらに本発明のスチレン系共重合体は、シンジオタクティシティーが高く、しかも溶融成形可能温度領域が広く、或いは耐熱性に優れたものである。

したがって、本発明は耐熱性樹脂、フィルム原料等として有効に利用することができる。

情報としての用途のみ
PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | |
|--------------|----------------|-----------|
| AT オーストリア | ES スペイン | MG マダガスカル |
| AU オーストラリア | FI フィンランド | ML マリ |
| BB バルバードス | FR フランス | MR モーリタニア |
| BE ベルギー | GA ガボン | MW マラウイ |
| BF ブルキナ・ファソ | GB イギリス | NL オランダ |
| BG ブルガリア | GR ギリシャ | NO ノルウェー |
| BJ ベナン | HU ハンガリー | PL ポーランド |
| BR ブラジル | IT イタリー | RO ルーマニア |
| CA カナダ | JP 日本 | SD スーダン |
| CF 中央アフリカ共和国 | KP 朝鮮民主主義人民共和国 | SE スウェーデン |
| CG コンゴー | KR 大韓民国 | SN セネガル |
| CH スイス | LI リヒテンシュタイン | SU ソビエト連邦 |
| CM カメルーン | LK スリランカ | TD ナイード |
| DE 西ドイツ | LU ルクセンブルグ | TG トーゴ |
| DK デンマーク | MC モナコ | US 米国 |

明 紹 書

アリールスチレン系重合体及び共重合体並びにその製造方法

技術分野

本発明はフィルム、家庭電気用品、自動車部品などの素材に適した耐熱性高分子で、機能性材料前駆体としても好適なアリールスチレン系重合体およびその効率のよい製造方法に関する。

さらに、本発明はフィルム、電気製品、自動車部品などの素材として溶融成形可能温度領域が広く、あるいは耐熱性に優れたアリールスチレンを含むスチレン系共重合体およびその製造方法に関するものである。

背景技術

アリールスチレン系重合体はラジカル重合（例えば、Vysokomol. Soedin., 8 (10), 1804(1966)、アニオン重合（例えばMakromol. Chem., 117, 94(1968)、カチオン重合（例えば、polymer J., 7 (3), 320(1975)）あるいはチーグラーナッタ重合（例えば、J. Polymer Sci. A-1, 5, 2323(1967)）により合成され、その大半はアタクチック構造を与えるものであるが、アイソタクチック構造のものとしては、上記のJ. Polymer Sci. A-1, 5, 2323(1967)）に三塩化チタンートリエチルアルミニウム触媒によるものが報告されている。

一方、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は特開昭63-172705号公報、特開昭63-172706号公報、特開昭63-172707号公報に開示されている。しかしながら、シンジオタクチック構造を有する高耐熱性のアリールスチレン系重合体については未だ製造例がない。

ところで、本出願人はこれまでにシンジオタクティシティーの高いスチレン系重合体の開発に成功し、これを開示した（特開昭62-104818号公報、特開昭62-187708号公報）。

この重合体は耐熱性、耐薬品性および電気的特性に優れたものであったが、本発明者らは、これらの特性を更に高めるため鋭意研究を重ね、アリール基を持つスチレン誘導体を重合することにより、シンジオタクチック構造を有するアリールスチレン系重合体が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

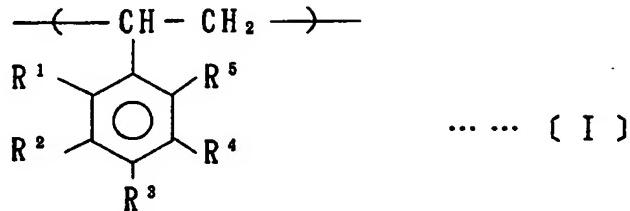
一方、電気製品の部材や自動車部品の部材として耐熱性や成形性の良好な樹脂が要望されている。このため、主としてシンジオタクチック構造を有するポリスチレン（特開昭62-104818号公報、同62-187708号公報など）が提案されているが、溶融成形可能温度領域（融点と分解温度の差）が狭く成形が困難であるという問題があった。

また、該ポリスチレンは耐熱性が比較的良好であるものの、より過酷な条件に耐え得るような、一層耐熱性に優れた樹脂が求められていた。

本発明はこのような課題を解決し、溶融成形可能温度領域が広く成形性に優れ、また耐熱性に優れた樹脂およびその効率的な製造方法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

すなわち、本発明は第1に
一般式

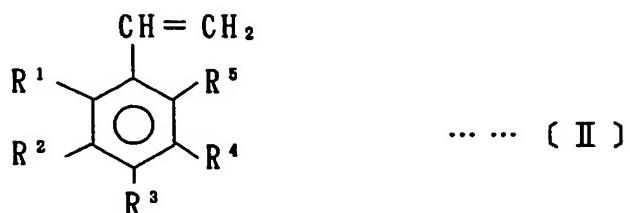


[式中、R¹～R⁵は、水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を示し、R¹～R⁵のうち少なくとも1つが水素原子を有するアリール基、ハロゲン原子を有するアリール基または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を有するアリール基を示す。]

で表わされる繰返し単位を有する重合度 5 以上の重合体であり、かつ、その立体規則性が主としてシンジオタクチック構造であるアリールスチレン系重合体を提供するものである。

また、本発明は第 2 に触媒成分として、(A) 遷移金属成分および(B) 有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物を用い、

一般式



[式中、R¹～R⁵は、水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか 1 種以上を含む置換基を示し、R¹～R⁵のうち少なくとも 1 つが水素原子を有するアリール基、ハロゲン原子を有するアリール基または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか 1 種以上を含む置換基を有するアリール基を示す。]

で表わされるアリールスチレンを重合することを特徴とする、前記本発明の第 1 のアリールスチレン系重合体の

製造方法を提供するものである。

本発明のアリールスチレン系重合体は、シンジオタクティシティーが高く、耐熱性、耐薬品性、電気特性等に優れたものである。

また、本発明の方法によれば、シンジオタクティシティーに優れたアリールスチレン系重合体を効率良く製造することができる。

したがって、本発明は耐熱性高分子あるいは機能性材料前駆体等として有効に利用することができる。

さらに、本発明は第3に、



[式中、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を示し、 m は 0 ~ 5 の整数を示す。但し、 m が複数のときは、各 R^6 は同一でも異なるものであってよい。]

で表わされる構造単位 [III] および一般式



(式中、R'は水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を示し、n個のR'のうち、少なくとも1つが水素原子を有するアリール基、ハロゲン原子を有するアリール基または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を有するアリール基を示す。また、nは1～5の整数を示す。)

で表わされる構造単位〔IV〕(但し、前記構造単位〔III〕と同一の場合を除く)を有し、重合度が5以上で、かつ、前記構造単位〔IV〕を0.1モル%以上、20モル%以下含む共重合体であって、その立体規則性が主としてシンジオタクチック構造であるスチレン系共重合体を提供するものである。

また、本発明の第4は、本発明の第2に記載の構造単位〔III〕および構造単位〔IV〕(但し、前記構造単位〔III〕と同一の場合を除く)を有し、重合度が5以上で、かつ、構造単位〔IV〕を20モル%を超えて、99.9モル%以下含む共重合体であって、その立体規則性が主としてシンジオタクチック構造であるスチレン系共重合体を提供するものである。

さらに、本発明の第5は、触媒成分として(A)遷移金

属成分および(B) 有機アルミニウム化合物と縮合剤との接觸生成物を用い、一般式



[式中、 R° は水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか 1 種以上を含む置換基を示し、 m は 1 ~ 5 の整数を示す。但し、 m が複数のときは、各 R° は同一でも異なるものであってもよい。]

で表わされるスチレン系モノマーおよび一般式



[式中、 R' は水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか 1 種以上を含む置換基を示し、 n 個の R' のうち、少なくとも 1 つが水素原子を有するアリール基、ハロゲン原子を有するアリール基または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子の

いずれか 1 種以上を含む置換基を有するアリール基を示す。また、n は 1 ~ 5 の整数を示す。】

で表わされるアリールスチレン系モノマー（但し、前記一般式〔V〕で表わされるスチレン系モノマーと同一の場合を除く。）を共重合することを特徴とする、本発明の第 3 または本発明の第 4 のスチレン系共重合体の製造方法を提供するものである。

本発明の第 3 の主としてシンジオタクチック構造を有し、構造単位〔IV〕（アリールスチレン）を 0.1 モル % 以上、20 モル % 以下含むスチレン系共重合体は、溶融成形可能温度領域が広く、フィルム成形などが容易である。

また、本発明の第 4 の主としてシンジオタクチック構造を有し、構造単位〔IV〕（アリールスチレン）を 20 モル % を超え、99.9 モル % 以下含むスチレン系共重合体は、ガラス転移点 (T_g) が高く、耐熱性に優れているので耐熱性樹脂として極めて有用に用いられる。

さらに、本発明の第 5 の製造方法を用いれば、上記共重合体を極めて効率的に製造することができる。

したがって、本発明のスチレン系共重合体は耐熱性樹脂、フィルム原料等として有效地に利用することができる。

図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 1 および比較例 1 で得られた重合体の

^{13}C - NMR (100 MHz) 測定結果を示すスペクトルチャートである。

また、第2図は実施例1および比較例1で得られた重合体の ^1H - NMR (400 MHz, 溶媒: TCB) 測定結果を示すスペクトルチャートである。

さらに、第3図は実施例1で得られた重合体のIR測定結果を示すスペクトルチャートであり、第4図は比較例1で得られた重合体のIR測定結果を示すスペクトルチャートである。

第5図(a), (b)は、参考例1で得られた共重合体の ^{13}C - NMR 測定結果である。

第6図(a), (b)は、実施例2で得られた共重合体の ^{13}C - NMR 測定結果である。

第7図(a), (b)は、実施例3で得られた共重合体の ^{13}C - NMR 測定結果である。

第8図(a), (b)は、実施例4で得られた共重合体の ^{13}C - NMR 測定結果である。

第9図(a), (b)は、実施例6で得られた共重合体の ^{13}C - NMR 測定結果である。

第10図(a), (b)は、参考例2で得られた共重合体の ^{13}C - NMR 測定結果である。

第11～15図は、それぞれ参考例1, 実施例2, 実施例3, 実施例4, 実施例6で得られた共重合体の ^1H

10

- NMR 測定結果である。

第 16 ~ 20 図は、それぞれ実施例 8, 10 ~ 13 で得られた共重合体の ^{13}C - NMR 測定結果である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の第 1 のアリールスチレン系重合体は、前記一般式 [I] で表される繰返し単位を有しており、前記一般式 [I] 中における $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は前記した核置換基である。ここでハロゲン原子としては、塩素、弗素、臭素、沃素を挙げることができる。また、炭素原子を含む置換基の具体例としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基などの炭素数 1 ~ 20 のアルキル基あるいはクロロエチル基、ブロモエチル基などの炭素数 1 ~ 20 のハロゲン置換アルキル基がある。さらに、炭素原子と酸素原子を含む置換基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などの炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基あるいはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの炭素数 1 ~ 10 のアルコキシカルボニル基が挙げられる。また、炭素原子とケイ素原子を含む置換基の具体例としてはトリメチルシリル基などの炭素数 1 ~ 20 のアルキルシリル基があげられ、炭素原子と錫原子を含む置換基の具体例としてはトリメチルスタンニル基、トリニアブチルスタンニル基、トリフェニルスタンニル基などの炭素数 1 ~ 20 のアル

1 1

キルスタンニル基あるいはアリールスタンニル基があげられる。次に、炭素原子と窒素原子を含む置換基の具体例としてはジメチルアミノ基などの炭素数1～20のアルキルアミノ基やシアノ基などがあげられる。さらに、硫黄原子を含む置換基の具体例としてはスルホニル基、スルホン酸アルキルエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基あるいはメルカプト基があげられ、セレン原子を含む置換基の具体例としてはアルキルセレノ基、アリールセレノ基、アルキルセレノキシル基、アリールセレノキシル基などがあげられる。また、リン原子を含む置換基の具体例としてはリン酸エ斯特ル基、亜リン酸エ斯特ル基、ジアルキルホスフィノ基、ジアリールホスフイノ基、アルキルホスフィニル基、アリールホスフィニル基があげられる。さらに、炭素原子を含まない基として、例えばニトロ基、ジアゾ基なども含まれる。

また、R¹からR⁶のうち、少なくとも1つは、水素原子を有するアリール基、ハロゲン原子を有するアリール基または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を有するアリール基を示しており、換言すればR¹からR⁶のうち、少なくとも1つの置換基は、水素原子、ハロゲン原子、あるいは炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、

1 2

ケイ素原子または銀原子を含む置換基を任意の位置にもつアリール基でなければならない。このアリール基の置換基は、前記R¹～R⁵と同様のものであり、また、アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ピレン環、クリセン環、ビフェニル環、ターフェニル環、フルオレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、ビフェニレン環、*a s*-インダセン環、*s*-インダセン環、アセナフチレン環、フェナレン環、フルオランテン環、アセフェナントレン環、アセアントリレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ブレイシアデン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、ルビセン環、コロセン環、ピラントレン環、オバレン環を含む置換基を示す。

前記一般式〔I〕で表される繰返し単位を有するアリールスチレン系重合体の具体例としては、例えば、ポリ(4-ビニルビフェニル)、ポリ(3-ビニルビフェニル)、ポリ(2-ビニルビフェニル)などのポリビニルビフェニル類；ポリ[1-(4-ビニルフェニル)ナフタレン]、ポリ[2-(4-ビニルフェニル)ナフタレン]、ポリ[1-(3-ビニルフェニル)ナフタレン]、ポリ[2-(3-ビニルフェニル)ナフタレン]、ポリ[1-(2-ビニルフェニル)ナフタレン]、ポリ[2-

- (2-ビニルフェニル) ナフタレン]などのポリビニルフェニルナフタレン類；ポリ[1-(4-ビニルフェニル)アントラセン]，ポリ[2-(4-ビニルフェニル)アントラセン]，ポリ[9-(4-ビニルフェニル)アントラセン]，ポリ[1-(3-ビニルフェニル)アントラセン]，ポリ[2-(3-ビニルフェニル)アントラセン]，ポリ[9-(3-ビニルフェニル)アントラセン]，ポリ[1-(2-ビニルフェニル)アントラセン]，ポリ[2-(2-ビニルフェニル)アントラセン]，ポリ[9-(2-ビニルフェニル)アントラセン]などのポリビニルフェニルアントラセン類；ポリ[1-(4-ビニルフェニル)フェナントレン]，ポリ[2-(4-ビニルフェニル)フェナントレン]，ポリ[3-(4-ビニルフェニル)フェナントレン]，ポリ[4-(4-ビニルフェニル)フェナントレン]，ポリ[9-(4-ビニルフェニル)フェナントレン]，ポリ[1-(3-ビニルフェニル)フェナントレン]，ポリ[2-(3-ビニルフェニル)フェナントレン]，ポリ[3-(3-ビニルフェニル)フェナントレン]，ポリ[4-(3-ビニルフェニル)フェナントレン]，ポリ[9-(3-ビニルフェニル)フェナントレン]，ポリ[1-(2-ビニルフェニル)フェナントレン]，ポリ[2-(2-ビニルフェニル)フェナントレン]，ポリ[3-(2-

1 4

- ビニルフェニル) フェナントレン] , ポリ [4 - (2 - ビニルフェニル) フェナントレン] , ポリ [9 - (2 - ビニルフェニル) フェナントレン] などのポリビニルフェニルフェナントレン類; ポリ [1 - (4 - ビニルフェニル) ピレン] , ポリ [2 - (4 - ビニルフェニル) ピレン] , ポリ [1 - (3 - ビニルフェニル) ピレン] , ポリ [2 - (3 - ビニルフェニル) ピレン] , ポリ [1 - (2 - ビニルフェニル) ピレン] , ポリ [2 - (2 - ビニルフェニル) ピレン] などのポリビニルフェニルピレン類; ポリ (4 - ビニル - p - ターフェニル) , ポリ (4 - ビニル - m - ターフェニル) , ポリ (4 - ビニル - o - ターフェニル) , ポリ (3 - ビニル - p - ターフェニル) , ポリ (3 - ビニル - m - ターフェニル) , ポリ (3 - ビニル - o - ターフェニル) , ポリ (2 - ビニル - p - ターフェニル) , ポリ (2 - ビニル - m - ターフェニル) , ポリ (2 - ビニル - o - ターフェニル) などのポリビニルターフェニル類; 4 - (4 ビニルフェニル) - p - ターフェニルなどのポリ (ビニルフェニルターフェニル) 類; ポリ (4 - ビニル - 4' - メチルビフェニル) , ポリ (4 ビニル - 3' メチルビフェニル) , ポリ (4 - ビニル - 2' メチルビフェニル) , ポリ (2 - メチル - 4 - ビニルフェニル) , ポリ (3 - メチル - 4 - ビニルフェニル) 等のポリ (ビニルアルキルビフェ

ニル)類; ポリ(4-ビニル-4'-フルオロビフェニル), ポリ(4-ビニル-3'-フルオロビフェニル), ポリ(4-ビニル-2'-フルオロビフェニル), ポリ(4-ビニル-2-フルオロビフェニル), ポリ(4-ビニル-3-フルオロビフェニル), ポリ(4-ビニル-4-クロロビフェニル), ポリ(4-ビニル-3-クロロビフェニル), ポリ(4-ビニル-2-クロロビフェニル), ポリ(4-ビニル-2-クロロビフェニル), ポリ(4-ビニル-3-クロロビフェニル), ポリ(4-ビニル-4-ブロモビフェニル), ポリ(4-ビニル-3-ブロモビフェニル), ポリ(4-ビニル-2-ブロモビフェニル), ポリ(4-ビニル-3-ブロモビフェニル)などのポリ(ハロゲン化ビニルビフェニル)類; ポリ(4-ビニル-4'-メトキシビフェニル), ポリ(4-ビニル-3'-メトキシビフェニル), ポリ(4-ビニル-2'-メトキシビフェニル), ポリ(4-ビニル-2-メトキシビフェニル), ポリ(4-ビニル-3-メトキシビフェニル), ポリ(4-ビニル-4-エトキシビフェニル), ポリ(4-ビニル-3-エトキシビフェニル), ポリ(4-ビニル-2-エトキシビフェニル), ポリ(4-ビニル-2-エトキシビフェニル), ポリ(4-ビニル-3-エトキシビフェニル)

1 6

などのポリ(アルコキシビニルフェニル)類; ポリ(4-ビニル-4'-メトキシカルボニルビフェニル), ポリ(4-ビニル-4'-エトキシカルボニルビフェニル)などのポリ(アルコキシカルボニルビニルビフェニル)類; ポリ(4-ビニル-4'-メトキシメチルビフェニル)などのポリ(アルコキアルキルビニルビフェニル)類; ポリ(4-ビニル-4'-トリメチルシリルビフェニル)等のポリ(トリアルキルシリルビニルビフェニル)類; ポリ(4-ビニル-4'-トリメチルスタンニルビフェニル), ポリ(4-ビニル-4'-トリブチルスタンニルビフェニル)等のポリ(トリアルキルスタンニルビニルビフェニル)類; ポリ(4-ビニル-4'-トリメチルシリルメチルビフェニル)等のポリ(トリアルキルシリルメチルビニルビフェニル)類; ポリ(4-ビニル-4'-トリメチルスタンニルメチルビフェニル), ポリ(4-ビニル-4'-トリブチルスタンニルメチルビフェニル)などのポリ(トリアルキルスタンニルメチルビニルビフェニル)類などが挙げられる。

これらの中でもポリビニルビフェニル類, ポリビニルフェニレンアントラセン類およびポリビニルターフェニル類が好ましい。

このような置換基を有する本発明のアリールスチレン系重合体(前記一般式〔I〕で表される繰返し単位を有

するアリールスチレン系重合体)は、その立体規則性が主としてシンジオタクチック構造を有し、かつ重合度は5以上、好ましくは10以上、さらに好ましくは50～15,000である。なお、分子量分布に特に制限はない。

ここで、本発明のアリールスチレン系重合体における主としてシンジオタクチック構造とは、立体化学構造が主としてシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖である置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するもの(ラセミ体)であり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法(^{13}C -NMR法)により定量される。

^{13}C -NMR法により定量されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合(即ち、連続する構成単位の相対的立体配座関係の存在割合)、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言う主としてシンジオタクチック構造を有するとは、置換基の種類や各繰返し単位の含有割合によってシンジオタクティシティーの度合いは若干変動するが、スチレン系繰返し単位の連鎖において、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するものをいう。

以上の如き本発明の第1のアリールスチレン系重合体は、例えば、以下に示す本発明の第2の方法により効率よく製造することができる。

本発明の第2は、触媒成分として(A) 遷移金属成分および(B) 有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物を用い、前記一般式〔II〕で表されるアリールスチレンを重合することを特徴とする、上記本発明の第1のアリールスチレン系重合体の製造方法である。

ここで前記一般式〔II〕中におけるR¹～R⁵は前記一般式〔I〕の説明中において示したものと同じである。

前記一般式〔II〕で表されるアリールスチレンの具体例としては、例えば、4-ビニルビフェニル、3-ビニルビフェニル、2-ビニルビフェニルなどのビニルビフェニル類；1-(4-ビニルフェニル)ナフタレン、2-(4-ビニルフェニル)ナフタレン、1-(3-ビニルフェニル)ナフタレン、2-(3-ビニルフェニル)ナフタレン、1-(2-ビニルフェニル)ナフタレン、2-(2-ビニルフェニル)ナフタレンなどのビニルフェニルナフタレン類；1-(4-ビニルフェニル)アントラセン、2-(4-ビニルフェニル)アントラセン、9-(4-ビニルフェニル)アントラセン、1-(3-ビニルフェニル)アントラセン、2-(3-ビニルフェニル)アントラセン、9-(3-ビニルフェニル)アン

トラセン, 1 - (2 - ビニルフェニル) アントラセン,
2 - (2 - ビニルフェニル) アントラセン, 9 - (2 -
ビニルフェニル) アントラセンなどのビニルフェニルア
ントラセン類; 1 - (4 - ビニルフェニル) フェナント
レン, 2 - (4 - ビニルフェニル) フェナントレン, 3
- (4 - ビニルフェニル) フェナントレン, 4 - (4 -
ビニルフェニル) フェナントレン, 9 - (4 - ビニルフ
ェニル) フェナントレン, 1 - (3 - ビニルフェニル)
フェナントレン, 2 - (3 - ビニルフェニル) フェナン
トレン, 3 - (3 - ビニルフェニル) フェナントレン,
4 - (3 - ビニルフェニル) フェナントレン, 9 - (3
- ビニルフェニル) フェナントレン, 1 - (2 - ビニル
フェニル) フェナントレン, 2 - (2 - ビニルフェニル)
フェナントレン, 3 - (2 - ビニルフェニル) フェナン
トレン, 4 - (2 - ビニルフェニル) フェナントレン,
9 - (2 - ビニルフェニル) フェナントレンなどのビニ
ルフェニルフェナントレン類; 1 - (4 - ビニルフェニ
ル) ピレン, 2 - (4 - ビニルフェニル) ピレン, 1 -
(3 - ビニルフェニル) ピレン, 2 - (3 - ビニルフェ
ニル) ピレン, 1 - (2 - ビニルフェニル) ピレン, 2
- (2 - ビニルフェニル) ピレンなどのビニルフェニル
ピレン類; 4 - ビニル - p - ターフェニル, 4 - ビニル
- m - ターフェニル, 4 - ビニル - o - ターフェニル,

20

3 - ビニル - p - ターフェニル, 3 - ビニル - m - ターフェニル, 3 - ビニル - o - ターフェニル, 2 - ビニル - p - ターフェニル, 2 - ビニル - m - ターフェニル, 2 - ビニル - o - ターフェニルなどのビニルターフェニル類; 4 - (4 - ビニルフェニル) - p - ターフェニルなどのビニルフェニルターフェニル類; 4 - ビニル - 4 - メチルビフェニル, 4 - ビニル - 3 - メチルビフェニル, 4 - ビニル - 2 - メチルビフェニル, 2 - メチル - 4 - ビニルビフェニル, 3 - メチル - 4 - ビニルビフェニルなどのビニルアルキルビフェニル類; 4 - ビニル - 4 - フルオロビフェニル, 4 - ビニル - 3 - フルオロビフェニル, 4 - ビニル - 2 - フルオロビフェニル, 4 - ビニル - 2 - フルオロビフェニル, 4 - ビニル - 3 - フルオロビフェニル, 4 - ビニル - 4 - クロロビフェニル, 4 - ビニル - 3 - クロロビフェニル, 4 - ビニル - 2 - クロロビフェニル, 4 - ビニル - 3 - クロロビフェニル, 4 - ビニル - 4 - プロモビフェニル, 4 - ビニル - 3 - プロモビフェニル, 4 - ビニル - 2 - プロモビフェニル, 4 - ビニル - 3 - プロモビフェニルなどのハロゲン化ビニルビフェニル類; 4 - ビニル - 4 - メトキシビフェニル, 4 - ビニル - 3 - メトキシビフェニル, 4 - ビニル - 2

2 1

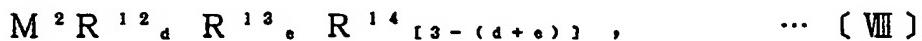
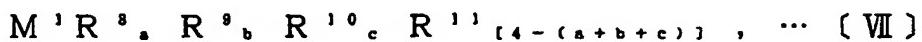
-メトキシビフェニル, 4-ビニル-2-メトキシビフェニル, 4-ビニル-3-メトキシビフェニル, 4-ビニル-3-エトキシビフェニル, 4-ビニル-2-エトキシビフェニル, 4-ビニル-2-エトキシカルボニルビフェニル類; 4-ビニル-4-メトキシカルボニルビフェニル, 4-ビニル-4-エトキシカルボニルビフェニルなどのアルコキシカルボニルビフェニル類; 4-ビニル-4-メトキシメチルビフェニルなどのアルコキシアルキルビニルビフェニル類; 4-ビニル-4-トリメチルシリルビニルビフェニル類; 4-ビニル-4-トリメチルスタンニルビニルビフェニル, 4-ビニル-4-トブチルスタンニルビニルビフェニルなどのトリアルキルスタンニルビニルビフェニル類; 4-ビニル-4-トリメチルシリルメチルビニルビフェニルなどのトリアルキルシリルメチルビニルビフェニル類; 4-ビニル-4-トリメチルスタンニルメチルビニルビフェニル, 4-ビニル-4-トリブチルスタンニルメチルビニルビフェニルなどのトリアルキルスタンニルメチルビニルビフェニル類などが挙げられる。中でもビニルビフェニル類, ビニルフェニルアントラセン類およびビニルターフェニル類が好ましい。

22

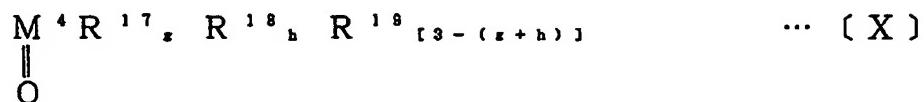
本発明の第2においては、上記アリールスチレンを、(A) 還移金属成分および(B) 有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物を用いて重合する。

ここで(A) 還移金属成分に用いる還移金属化合物としては、各種のものを用いることができるが、

特に一般式



または



(式中、 $R^a \sim R^{e_3}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールアルキル基、炭素数1～20のアシルオキシ基、アセチルアセトニル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基を示す。また、 a, b, c は、それぞれ $0 \leq a + b + c \leq 4$ を満たす0以上の整数を示し、 d, e は、それぞれ $0 \leq d + e \leq 3$ を満たす0以上の整数を示し、 f は $0 \leq f \leq 2$ を満たす0以上の整数を示し、 g, h は、それぞれ0

2 3

$\leq g + h \leq 3$ を満たす 0 以上の整数を示す。さらに、M¹, M² はチタン, ジルコニウム, ハフニウムあるいはバナジウムを示し、M³, M⁴ はバナジウムを示す。] で表わされるものを用いるのが好ましい。

上記一般式 [VII], [VIII], [IX] または [X] で表わされる遷移金属化合物の中でも、特に、式 [VII] で表わされるチタン化合物あるいはジルコニウム化合物を用いるのが好ましい。

上記一般式 [VII], [VIII], [IX] または [X] 中の R⁸ ~ R¹⁸ で示されるもののうち、ハロゲン原子として具体的には塩素、臭素、沃素あるいは弗素がある。炭素数 1 ~ 20 のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等を挙げることができる。また、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、アミルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等を挙げることができる。さらに、炭素数 6 ~ 20 のアリール基として具体的には、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。次に炭素数 6 ~ 20 のアリールアルキル基として具体的には、ベンジル基、フェネチル基、9-アントリルメチル基等を挙げること

24

ができる。また、炭素数1～20のアシルオキシ基として具体的には、アセチルオキシ基、ステアロイルオキシ基等を挙げることができる。さらに、置換シクロペンタジエニル基としては、例えば炭素数1～6のアルキル基で1個以上置換されたシクロペンタジエニル基、具体的にはメチルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等が挙げられる。これらR⁸～R¹⁰は上記条件を具備する限り、同一のものであっても、異なるものであってもよい。

このような前記一般式〔VII〕、〔VIII〕、〔IX〕または〔X〕で表される遷移金属化合物のうちチタン化合物の具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ- α -ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、シクロペンタジエニルトリメチルチタン、シクロペンタジエニルトリエチルチタン、シクロペンタジエニルトリプロピルチタン、シクロペンタジエニルトリブチルチタン、メチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン、1,2-ジメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリエチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリプロピルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエ

ニルトリブチルチタン, シクロペンタジエニルメチルチ
タンジクロリド, シクロペンタジエニルエチルチタンジ
クロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルメチルチ
タンジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルエ
チルチタンジクロリド, シクロペンタジエニルジメチル
チタンモノクロリド, シクロペンタジエニルジエチルチ
タンモノクロリド, シクロペンタジエニルチantanトリメ
トキシド, シクロペンタジエニルチantanトリエトキシド,
シクロペンタジエニルチantanトリプロポキシド, シクロ
ペンタジエニルチantanトリフェノキシド, ペンタメチル
シクロペンタジエニルチantanトリメトキシド, ペンタメ
チルシクロペンタジエニルチantanトリエトキシド, ペン
タメチルシクロペンタジエニルチantanトリプロポキシド,
ペナタメチルシクロペンタジエニルチantanトリブトキシ
ド, ペナタメチルシクロペンタジエニルチantanトリフェ
ノキシド, シクロペンタジエニルチantanトリクロリド,
ペナタメチルシクロペンタジエニルチantanトリクロリド,
シクロペンタジエニルメトキシチタンクロリド, シクロ
ペンタジエニルジメトキシチタンクロリド, ペンタメチ
ルシクロペンタジエニルメトキシチタンジクロリド, シ
クロペンタジエニルトリベンジルチタン, ペンタメチル
シクロペンタジエニルメチルジエトキシチタン, インデ
ニルチantanトリクロリド, インデニルチantanトリメトキ

シド，インデニルチタントリエトキシド，インデニルトリメチルチタン，インデニルトリベンジルチタン等があげられる。

これらのチタン化合物のうち、ハロゲン原子を含まない化合物が好適であり、特に、上述した如き少なくとも1配位子が不飽和なπ電子系配位子であるような4配位型のチタン化合物が好ましい。

また、前記一般式〔VII〕，〔VIII〕，〔IX〕または〔X〕で表される遷移金属化合物のうちジルコニウム化合物の具体例としては、シクロペンタジエニルジルコニウムトリメトキシド，ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリメトキシド，シクロペンタジエニルトリベンジルジルコニウム，ペンタメチルシクロペンタジエニルトリベンジルジルコニウム，ビスインデニルジルコニウムジクロリド，ジルコニウムジベンジルジクロリド，ジルコニウムテトラベンジル，トリブトキシジルコニウムクロリド，トリイソプロポキシジルコニウムクロリドなどがあげられる。

さらに、同様にハフニウム化合物の具体例としては、シクロペンタジエニルハフニウムトリメトキシド，ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリメトキシド，シクロペンタジエニルトリベンジルハフニウム，ペンタメチルシクロペンタジエニルトリベンジルハフニウム

ム、ビスインデニルハフニウムジクロリド、ハフニウムジベンジルクロリド、ハフニウムテトラベンジル、トリプトキシハフニウムクロリド、トリイソプロポキシハフニウムクロリドなどがあげられる。

また、同様にバナジウム化合物の具体例としては、バナジウムトリクロリド、バナジルトリクロリド、バナジウムトリアセチルアセトナート、バナジウムテトラクロリド、バナジルトリプトキシド、バナジルジクロリド、バナジルビスマセチルアセトナート、バナジルトリアセチルアセトナートなどがあげられる。

一方、本発明の第2の方法で用いる触媒の他の成分である(B)有機アルミニウムと縮合剤との接触生成物は、たとえば特開昭62-187708号公報に記載されたものと同種のものであるが、詳しくは下記の通りである。

即ち、この接触生成物は、各種の有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させて得られるものである。

ここで有機アルミニウム化合物としては、通常

一般式 AlR^{20}_3

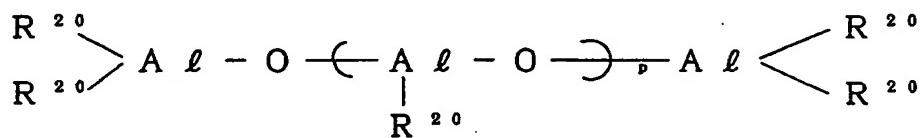
(式中、 R^{20} は炭素数1~8のアルキル基を示す。)

で表わされる有機アルミニウム化合物、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウムが挙げられ、中でもトリメチルアルミニウムが最も好ま

2 8

しい。なお、縮合剤については、典型的には水があげられるが、そのほか上記トリアルキルアルミニウムが縮合反応するもの、たとえば硫酸銅5水塩、無機物や有機物への吸着水など各種のものがあげられる。

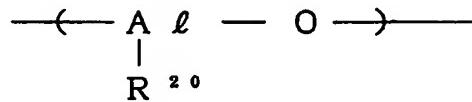
本発明の第2において用いる触媒の(B)成分である有機アルミニウムと縮合剤との接触生成物の代表例としては、前記一般式 $A \ell R^{20}$ で表わされるトリアルキルアルミニウムと水との接触生成物があるが、具体例には
一般式



[式中、pは重合度を示し、0～50であり、R²⁰は前記と同じく炭素数1～8のアルキル基を示す。]

で表わされる鎖状アルキルアミノキサンあるいは

一般式



[式中、R²⁰は前記と同じである。]

で表わされる繰り返し単位を有する環状アルキルアルミニノキサン（繰返し単位数2～50）等がある。

一般に、トリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物と水との接触生成物は、上述の鎖状アルキルアルミニノキサンや環状アルキルアルミニノキサンとともに、

未反応のトリアルキルアルミニウム、各種の縮合生成物の混合物、さらにはこれらが複雑に会合した分子であり、これらはトリアルキルアルミニウムと水との接触条件によって様々な生成物となる。

この際の有機アルミニウム化合物と水との反応方法は特に限定はなく、公知の手法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初、有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、さらには③金属塩等に含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる等の方法がある。なお、この反応は無溶媒下でも進行するが、溶媒中で行なうことが好ましく、好適な溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の脂肪族炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素を挙げることができる。また、上記の水にはアンモニア、エチルアミン等のアミン、硫化水素等の硫黄化合物、亜磷酸エステル等の磷化合物などが20%程度まで含有されていてもよい。

本発明の第2において触媒の(B)成分として用いる有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物（例えば、アルキルアルミノキサン）は、上記の接触反応の後、含水化合物等を使用した場合には、固体残渣を濾別し、濾

30

液を常圧下あるいは減圧下で30～200°Cの温度、好ましくは40～150°Cの温度で20分～8時間、好ましくは30分～5時間の範囲で溶媒を留去しつつ熱処理することが好ましい。

この熱処理にあたっては、温度は各種の状況によって適宜定めればよいが、通常は上記範囲で行なう。一般に、30°C未満の温度では、効果が発現せず、また200°Cを超えると、アルキルアルミニノキサン自体の熱分解が起こり、いずれも好ましくない。

熱処理の処理条件により反応生成物は、無色の固体又は溶液状態で得られる。このようにして得られた生成物を、必要に応じて炭化水素溶媒で溶解あるいは希釈して触媒溶液として使用することができる。

このような触媒の(B)成分として用いる有機アルミニウム化合物と縮合物との接触生成物、特にアルキルアルミニノキサンの好適な例は、プロトン核磁気共鳴吸収法で観測されるアルミニウム-メチル基($\text{Al}-\text{CH}_3$)結合に基づくメチルプロトンシグナル領域における高磁場成分が50%以下のものである。つまり、上記の接触生成物を、室温下、トルエン溶媒中でそのプロトン核磁気共鳴($^1\text{H-NMR}$)スペクトルを観測すると、 $\text{Al}-\text{CH}_3$ に基くメチルプロトンシグナルは、テトラメチルシラン(TMS)基準において1.0～-0.5 ppmの範囲に見ら

3 1

れる。TMSのプロトンシグナル(0 ppm)がAl-C₂H₅に基くメチルプロトン観測領域にあるため、このAl-C₂H₅に基づくメチルプロトンシグナルを、TMS基準におけるトルエンのメチルプロトンシグナル 2.35 ppmを基準にして測定し、高磁場成分(即ち、-0.1~-0.5 ppm)と他の磁場成分(即ち、1.0~-0.1 ppm)とに分けたときに、該高磁場成分が、全体の50%以下、好ましくは45~5%のものが触媒の(B)成分として好適に使用できる。

本発明の方法に用いる触媒は、前記(A), (B)成分を主成分とするものであり、前記の他にさらに所望により他の触媒成分、例えば一般式



(式中、R²¹は炭素数1~8のアルキル基を示す。)で表されるトリアルキルアルミニウムや他の有機金属化合物などを加えることもできる。

本発明の第2では、上記のようにして得られた触媒を用いてアリールスチレン系モノマーを重合するが、重合方法は塊状重合、溶液重合、懸濁重合等いずれの方法を用いてもよい。そしてこれらの場合、溶媒としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が用いられる。この場合

3 2

において、モノマー／溶媒比は任意に選択することができる。

また、重合条件としては、特に制限はないが、一般には、重合温度は0～120°C、好ましくは10～80°Cであり、重合時間は5分～24時間、好ましくは1時間以上である。

さらに、得られるアリールスチレン系重合体の分子量を調節するには、水素の存在下で行なうことが効果的である。

さらに、この触媒を使用するにあたって、触媒中の(A)成分と(B)成分との割合は、各成分の種類や、原料である一般式〔Ⅱ〕で表されるアリールスチレン系モノマーの種類その他の条件により異なり一義的に定めることは困難であるが、通常は、触媒成分(B)中のアルミニウムと(A)遷移金属成分中の遷移金属との比、すなわちアルミニウム／遷移金属（モル比）として、20/1～10000/1（モル比）、好ましくは100/1～1000/1（モル比）とする。また、モノマーと触媒成分(B)中のアルミニウムとの比、すなわち、モノマー／アルミニウム（モル比）として10000/1～0.01/1（モル比）、好ましくは200/1～0.5/1（モル比）である。

なお、原料と触媒成分の仕込みの順序は特に制限はなく、任意の順序で行なうことができる。

叙上の如くして、本発明の第1のアリールスチレン系重合体を製造することができる。

この重合体は、前記の如くシンジオタクティシティーの高いものであるが、重合後、必要に応じて塩酸等を含む洗浄液で脱灰処理し、さらに洗浄、減圧乾燥を経てメチルエチルケトン等の溶媒で洗浄して可溶分を除去すれば、極めてシンジオタクティシティーの大きい高純度のアリールスチレン系重合体を入手することができる。

次に、本発明におけるスチレン系共重合体は、前記一般式〔Ⅲ〕で表わされる構造単位〔Ⅲ〕（繰り返し単位）および一般式〔Ⅳ〕で表わされる構造単位〔Ⅳ〕（繰り返し単位）を有するものである。

ここで構造単位〔Ⅲ〕のR⁶は、水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を示している。ここでハロゲン原子としては、塩素、弗素、臭素、沃素を挙げることができる。また、炭素原子を含む置換基の具体例としてはメチル基、エチル基、イソプロビル基、ターシャリーブチル基などの炭素数1～20のアルキル基；炭素数6～30のベンゼン環に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子あるいは錫原子などを含む置換基をも

つアリール基；クロロエチル基，プロモメチル基，プロモエチル基などの炭素1～20のハロゲン置換アルキル基などがあげられる。

ここで炭素数6～30のベンゼン環に、水素原子，ハロゲン原子，炭素原子，酸素原子，窒素原子，硫黄原子，リン原子，セレン原子，ケイ素原子あるいは錫原子などを含む置換基をもつアリール基としては、例えばベンゼン環，ナフタレン環，フェナントレン環，アントラセン環，インデン環，アズレン環，ヘプタレン環，ビフェニレン環，*a s*-インダセン環，*s*-インダセン環，アセナフチレン環，フェナレン環，フルオランテン環，アセフェナントレン環，アセアントリレン環，トリフェニレン環，ナフタセン環，ブレイシアテン環，ピセン環，ペリレン環，ペンタフェン環，ペンタセン環，ルビセン環，コロセン環，ピラントレン環，オバレン環、およびこれらのアルキル置換基（メチル基，エチル基，イソプロピル基，ターシャリーブチル基など），ハロゲン置換アルキル基（クロロエチル基，プロモエチル基など），酸素原子を含む置換基（メトキシ基，エトキシ基，イソプロポキシ基，メトキシカルボニル基，アシルオキシ基など），ケイ素原子を含む置換基（トリメチルシリル基など），錫原子を含む置換基（トリメチルスタンニル基，トリブチルスタンニル基，トリフェニルスタンニル基など），窒素原

子を含む置換基（ジメチルアミノ基，ジアゾ基，ニトロ基，シアノ基など），硫黄原子を含む置換基（スルホン基，スルホン酸メチルエステル基，フェニルチオ基，メチルチオ基，メルカプト基など），セレン原子を含む置換基（メチルセレノ基，フェニルセレノ基，メチルセレノキシル基，フェニルセレノキシル基など），リン原子を含む置換基（リン酸メチルエステル基，亜リン酸エステル基，ジメチルホスフィノ基，ジフェニルホスフィノ基，メチルホスフィニル基，フェニルホスフィニル基など）などを任意の位置に置換したものが含まれる。

また酸素原子を含む置換基としては、メトキシ基，エトキシ基，イソプロポキシ基，メトキシカルボニル基，アシルオキシ基などが挙げられ、ケイ素原子を含む置換基としては、トリメチルシリル基などが挙げられる。次に、錫原子を含む置換基としては、トリメチルスタンニル基，トリブチルスタンニル基，トリフェニルスタンニル基などがあげられる。さらに、窒素原子を含む置換基としては、ジメチルアミノ基，ジアゾ基，ニトロ基，シアノ基などが挙げられ、硫黄原子を含む置換基としては、スルホン基，スルホン酸メチルエステル基，フェニルチオ基，メチルチオ基，メルカプト基などがあげられる。また、セレン原子を含む置換基としてはメチルセレノ基，フェニルセレノ基，メチルセレノキシル基，フェニルセ

3 6

レノキシル基などが挙げられ、リン原子を含む置換基としては、リン酸メチルエステル基、亜リン酸エステル基、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルホスフィニル基、フェニルホスフィニル基などが挙げられる。

また、一般式〔Ⅲ〕で表わされる構造単位〔Ⅲ〕において、mは0～5の整数であり、このうちmが複数のときは、m個あるR⁶は、それぞれ同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。

このような置換基を有する構造単位〔Ⅲ〕の具体例としては、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレンなどのアルキルスチレン；p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン；4-ビニルビフェニル、3-ビニルビフェニル、2-ビニルビフェニルなどのビニルビフェニル類；1-(4-ビニルフェニル)ナフタレン、2-(4-ビニルフェニル)ナフタレン、1-

(3-ビニルフェニル)ナフタレン, 2-(3-ビニルフェニル)ナフタレン, 1-(2-ビニルフェニル)ナフタレン, 2-(2-ビニルフェニル)ナフタレンなどのビニルフェニルナフタレン類; 1-(4-ビニルフェニル)アントラセン, 2-(4-ビニルフェニル)アントラセン, 9-(4-ビニルフェニル)アントラセン, 1-(3-ビニルフェニル)アントラセン, 2-(3-ビニルフェニル)アントラセン, 9-(3-ビニルフェニル)アントラセン, 1-(2-ビニルフェニル)アントラセン, 2-(2-ビニルフェニル)アントラセン, 9-(2-ビニルフェニル)アントラセンなどのビニルフェニルアントラセン類; 1-(4-ビニルフェニル)フェナントレン, 2-(4-ビニルフェニル)フェナントレン, 3-(4-ビニルフェニル)フェナントレン, 4-(4-ビニルフェニル)フェナントレン, 9-(4-ビニルフェニル)フェナントレン, 1-(3-ビニルフェニル)フェナントレン, 2-(3-ビニルフェニル)フェナントレン, 3-(3-ビニルフェニル)フェナントレン, 4-(3-ビニルフェニル)フェナントレン, 9-(3-ビニルフェニル)フェナントレン, 1-(2-ビニルフェニル)フェナントレン, 2-(2-ビニルフェニル)フェナントレン, 3-(2-ビニルフェニル)フェナントレン, 4-(2-ビニルフェニル)フェナントレン,

トレン，9-(2-ビニルフェニル)フェナントレンなどのビニルフェニルフェナントレン類；1-(4-ビニルフェニル)ピレン，2-(4-ビニルフェニル)ピレン，1-(3-ビニルフェニル)ピレン，2-(3-ビニルフェニル)ピレン，1-(2-ビニルフェニル)ピレン，2-(2-ビニルフェニル)ピレンなどのビニルフェニルピレン類；4-ビニル-p-ターフェニル，4-ビニル-m-ターフェニル，4-ビニル-o-ターフェニル，3-ビニル-p-ターフェニル，3-ビニル-m-ターフェニル，3-ビニル-o-ターフェニル，2-ビニル-p-ターフェニル，2-ビニル-m-ターフェニル，2-ビニル-o-ターフェニルなどのビニルターフェニル類；4-(4-ビニルフェニル)-p-ターフェニルなどのビニルフェニルターフェニル類；4-ビニル-4'-メチルビフェニル，4-ビニル-3'-メチルビフェニル，4-ビニル-2'-メチルビフェニル，2-メチル-4-ビニルビフェニル，3-メチル-4-ビニルビフェニルなどのビニルアルキルビフェニル類；4-ビニル-4'-フルオロビフェニル，4-ビニル-3'-フルオロビフェニル，4-ビニル-2-フルオロビフェニル，4-ビニル-3-フルオロビフェニル，4-ビニル-4-クロロビフェニル，4-ビニル-3'-クロロビフェ

ニル, 4-ビニル-2'-クロロビフェニル, 4-ビニル-2-クロロビフェニル, 4-ビニル-3-クロロビフェニル, 4-ビニル-4'-ブロモビフェニル, 4-ビニル-3'-ブロモビフェニル, 4-ビニル-2'-ブロモビフェニル, 4-ビニル-2-ブロモビフェニル, 4-ビニル-3-ブロモビフェニルなどのハロゲン化ビニルビフェニル類; 4-ビニル-4'-メトキシビフェニル, 4-ビニル-3'-メトキシビフェニル, 4-ビニル-2'-メトキシビフェニル, 4-ビニル-3-メトキシビフェニル, 4-ビニル-4'-エトキシビフェニル, 4-ビニル-3'-エトキシビフェニル, 4-ビニル-2'-エトキシビフェニル, 4-ビニル-3-エトキシビフェニルなどのアルコキシビニルビフェニル類; 4-ビニル-4'-メトキシカルボニルビフェニル, 4-ビニル-4'-エトキシカルボニルビフェニルなどのアルコキシカルボニルビニルビフェニル類; 4-ビニル-4'-メトキシメチルビフェニルなどのアルコキシアルキルビニルビフェニル類; 4-ビニル-4'-トリメチルシリルビフェニルなどのトリアルキルシリルビニルビフェニル類; 4-ビニル-4'-トリメチルスタンニルビフェニル, 4-ビニル-4'-トリプチルスタンニルビフェニルなどのトリアルキル

40

スタンニルビニルビフェニル類；4-ビニル-4'-ト
リメチルシリルメチルビフェニルなどのトリアルキルシ
リルメチルビニルビフェニル類；4-ビニル-4'-ト
リメチルスタンニルメチルビフェニル，4-ビニル-4'
-トリブチルスタンニルメチルビフェニルなどのトリア
ルキルスタンニルメチルビニルビフェニル類などのアリ
ールスチレン類；p-クロロエチルスチレン，m-クロ
ロエチルスチレン，o-クロロエチルスチレンなどのハ
ロゲン置換アルキルスチレン；p-メトキシスチレン，
m-メトキシスチレン，o-メトキシスチレン，p-エ
トキシスチレン，m-エトキシスチレン，o-エトキシ
スチレンなどのアルコキシスチレン；p-メトキシカル
ボニルスチレン，m-メトキシカルボニルスチレンなど
のアルコキシカルボニルスチレン；アセチルオキシスチ
レン，エタノイルオキシスチレン，ベンゾイルオキシス
チレンなどのアシルオキシスチレン；p-ビニルベンジ
ルプロピルエーテルなどのアルキルエーテルスチレン；
p-トリメチルシリルスチレンなどのアルキルシリルス
チレン；p-トリメチルスタンニルスチレン，p-トリ
ブチルスタンニルスチレン，p-トリフェニルスタンニ
ルスチレンなどのアルキルスタンニルスチレン；ビニル
ベンゼンスルホン酸エチル，ビニルベンジルジメトキシ
ホスファイド，p-ビニルスチレンなどのビニルスチレ

ン等が挙げられる。

また、構造単位〔IV〕のR⁷は構造単位〔III〕のR⁶と同様に、水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を示しているが、n個のR⁷のうち少なくとも1つのR⁷が、水素原子を有するアリール基、ハロゲン原子を有するアリール基または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を有するアリール基であることが必要である。また、nは1～5の整数を示す。

なお、R⁷の置換基の具体例は、前記R⁶の場合で示したものと同様である。

但し、上記の如くn個のR⁷のうち少なくとも1つのR⁷が、水素原子を有するアリール基、ハロゲン原子を有するアリール基または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を有するアリール基であることが必要である。このような置換基を有するアリール基については、前記R⁶の場合で示したものと同様のものが用いられる。

本発明においては上記構造単位〔III〕と〔IV〕は別種

4 2

のものであり、これらの種々の組合せにより二種あるいはそれ以上の種類の構造単位からなる共重合体が構成される。

また、上記構造単位〔Ⅲ〕と〔Ⅳ〕は、必ずしも一種のみを示すものではなく、二種類以上の構造単位をも示すことから、本発明の共重合体は、二元共重合体のほか、三元共重合体、四元共重合体等の多元共重合体をも包含する。

ここで、本発明の第3は、構造単位〔Ⅳ〕の含量が全体の0.1モル%以上、20モル%以下のものである。このため溶融成形可能温度領域が広く、成形性に優れたものである。

構造単位〔Ⅳ〕の含量が全体の0.1モル%未満では溶融成形可能温度が狭く、成形が難しい。

一方、本発明の第4は、構造単位〔Ⅳ〕の含量が全体の20モル%を超える、99.9モル%以下のものである。このためガラス転移点が高く、耐熱性に優れたものである。構造単位〔Ⅳ〕の含量が全体の99.9モル%を超えると耐熱性は良くなるが溶融成形可能温度が狭くなる。

本発明のスチレン系共重合体は、以上の如き構造単位（繰り返し単位）を有するものであるが、さらに、その立体規則性が、主としてシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖である

置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは核磁気共鳴法（NMR法）により定量される。

具体的には¹³C-NMR法（同位体炭素による核磁気共鳴法スペクトル）による芳香環のC₁炭素シグナル、メチル・メチレン炭素シグナルまたは、¹H-NMRのプロトンシグナルの解析による。NMRにより定量されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合（すなわち、連続する構成単位の相対的立体配座関係の存在割合）、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言う主としてシンジオタクチック構造を有するとは、置換基の種類や各繰返し単位の含有割合によってシンジオタクティシティーの度合いは若干変動するが、ステレン系繰返し単位の連鎖において、通常は、ラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するものを示す。

本発明のステレン系共重合体では、結合している構造単位〔Ⅲ〕相互間、構造単位〔Ⅳ〕相互間のみならず、構造単位〔Ⅲ〕と〔Ⅳ〕の相互間がそれぞれシンジオタクチック構造（共シンジオタクチック構造）となつてい

る。また、この共重合体は構造単位〔Ⅲ〕、〔Ⅳ〕のブロック共重合、ランダム共重合あるいは交互共重合等の種々の態様のものがある。

なお、本発明にいう主としてシンジオタクチック構造のスチレン系共重合体は、必ずしも单一の共重合体である必要はない。シンジオタクティシティーが上記範囲に存する限り、アイソタクチックもしくはアタクチック構造のスチレン系共重合体との混合物や重合鎖中に組み込まれたものであってもよい。また、本発明のスチレン系共重合体は分子量が異なるものの混合物であってもよく、重合度は少なくとも5以上、好ましくは10以上のものを指称する。重量平均分子量で言うと、好ましくは5,000～100万、さらに好ましくは8,000～80万のものである。なお、分子量分布に特に制限はない。

上記の如き本発明の第3または第4のスチレン系共重合体は、例えば本発明の第5の方法により効率的に製造することができる。

すなわち、本発明の第5は、触媒成分として、(A)遷移金属成分および(B)有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物を用い、前記一般式〔V〕で表わされるスチレン系モノマーおよび前記一般式〔VI〕で表わされるアリールスチレン系モノマー(但し、前記一般式〔V〕で表わされるスチレン系モノマーと同一の場合を除く)

を共重合させることを特徴とするものである。

換言すれば、前記一般式〔V〕で表わされる少なくとも一種のステレン系モノマーと、前記一般式〔VI〕で表わされるアリールスチレン系モノマーの二種類あるいはそれ以上のステレン系モノマーを原料として、これらを(A) 遷移金属成分および(B) 有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物よりなる触媒の存在下に、共重合させるわけである。

ここで触媒の(A) 成分である遷移金属化合物としては様々なものがあるが、好ましくは前記一般式〔VII〕、〔VIII〕、〔IX〕または〔X〕で表わされる遷移金属化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物である。これらの遷移金属化合物の中でも、前記一般式〔VII〕中のM'が、チタンあるいはジルコニウムであるものを用いるのが好ましい。

これら触媒の(A) 成分である遷移金属化合物については、本発明の第2の方法において述べた通りである。

一方、本発明の第5の方法で用いる触媒の他の成分である(B) 有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物は、例えば特開昭62-187708号公報に記載されたものと同種のものであり、やはり本発明の第2の方法において述べた通りである。

本発明の第5の方法に用いる触媒は、前記(A)、(B) 成

4 6

分を主成分とするものであり、前記の他に、さらに所望により他の触媒成分、例えば

一般式



(式中、 R^{22} は炭素数1～8のアルキル基を示す。)

で表されるトリアルキルアルミニウムや他の有機金属化合物などを加えることもできる。

本発明の第5では、上記のようにして得られた触媒を用いてスチレン系モノマーおよびアリールスチレン系モノマーを共重合するが、重合方法は塊状重合、溶液重合、懸濁重合等いずれの方法を用いてもよい。そしてこれらの場合、溶剤としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が用いられる。これらの中でも芳香族炭化水素が好ましく、とりわけトルエン、キシレンが好ましい。この場合において、モノマー／溶媒比は任意に選択することができる。

また、重合条件としては特に制限はないが、一般的には、重合温度は0～120°C、好ましくは10～80°Cであり、重合時間は5分～24時間、好ましくは1時間以上である。

さらに、得られるスチレン系共重合体の分子量を調節

するには、水素の存在下で行なうことが効果的である。

さらに、この触媒を使用するにあたって、触媒中の(A)成分と(B)成分との割合は、各成分の種類や、原料であるスチレン系モノマーおよびアリールスチレン系モノマーの種類その他の条件により異なり、一義的に定めることは困難であるが、通常は、触媒成分(B)中のアルミニウムと、(A)遷移金属成分中の遷移金属との比、すなわち、アルミニウム／遷移金属（モル比）として、 $1/1 \sim 10^6/1$ （モル比）、好ましくは $10/1 \sim 10^4/1$ （モル比）である。

また、原料の仕込比は特に制限はなく目的物の組成に応じて定めることができる。さらに、原料と触媒成分の仕込みの順序は特に制限はなく、任意の順序で行なうことができる。

叙上の如くして、本発明の第3または第4のスチレン系共重合体を製造することができる。この共重合体は、前記の如くシンジオタクティシティーの高いものであるが、重合後、必要に応じて塩酸等を含む洗浄液で脱灰処理し、さらに洗浄、減圧乾燥を経てメチルエチルケトン等の溶媒で洗浄して可溶分を除去すれば、極めてシンジオタクティシティーの大きい高純度のスチレン系共重合体を入手することができる。

次に、本発明を実施例により詳しく説明する。

実施例 1

(1) メチルアルミノキサンの調製

アルゴン置換した内容積 500 ml のガラス製容器にトルエン 200 ml, 硫酸銅 5 水塩 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 17.7 g (71 ミリモル) 及びトリメチルアルミニウム 24 ml (250 ミリモル) を入れ、40 °C で 8 時間反応させた。その後、固体成分を除去し、得られた溶液からさらにトルエンを減圧留去して接触生成物 6.7 g を得た。このものの凝固点降下法により測定した分子量は 610 であった。

また、¹H-NMR 測定による高磁場成分、すなわち、室温下、トルエン溶媒中でそのプロトン核磁気共鳴スペクトルを観測すると、(Al - CH₃)結合に基づくメチルプロトンシグナルは、テトラメチルシラン基準において 1.0 ~ -0.5 ppm の範囲に見られる。テトラメチルシランのプロトンシグナルは (0 ppm) が Al - CH₃ 結合に基づくメチルプロトンに基づく観測領域にあるため、この Al - CH₃ 結合に基づくメチルプロトンシグナルをテトラメチルシラン基準におけるトルエンのメチルプロトンシグナル 2.35 ppm を基準にして測定し、高磁場成分 (すなわち、-0.1 ~ -0.5 ppm) と他の磁場成分 (すなわち、1.0 ~ -0.1 ppm) とに分けたときに、該高磁場成分が全体の 43 % であった。

(2) シンジオタクチック構造を有するポリ(4-ビニルビフェニル)(ポリパラフェニルスチレン)の製造

アルゴン雰囲気下、乾燥した反応容器に、室温下においてトルエン 2 ml 、トリイソブチルアルミニウム(TIBA) $8 \times 10^{-4}\text{ mol}$ (2 mol/l -トルエン溶液)および触媒成分(B)として、上記(1)で得られたメチルアミノキサン $8 \times 10^{-4}\text{ mol}$ (2.6 mol/l -トルエン溶液)を加え、その後 70°C に保持した。この反応溶液に、触媒成分(A)として $1, 2, 3, 4, 5$ -ペンタメチルシクロペントジエニルチタニウムトリメトキシド($\text{Cp}^*\text{Ti(O Me)}_3$) $4 \times 10^{-6}\text{ mol}$ (0.01 mol/l -トルエン溶液)および 1 mol/l -トルエン溶液に調製された(4-ビニルビフェニル)(パラフェニルスチレン)溶液 0.88 ml ($8.8 \times 10^{-4}\text{ mol}$)を加え、2時間反応させた。

その後、メタノール-塩酸混合液に反応生成物を入れ、反応を停止、脱灰し、濾過後、さらにメタノールで3回洗浄した。減圧下で乾燥させて、 0.15 g の重合体を得た。この分子量をゲルパーキエーションクロマトグラフィー(G. P. C.)により測定したところ、ポリスチレン換算で、重量平均分子量(M_w)は $96,000$ であり、数平均分子量(M_n)は $32,000$ であった。なお、G. P. C. 測定条件は以下の通りであった。

・装置：ウォーターズ ALS/GPC 150C

50

- ・カラム：TSK HM+GMH6×2
- ・温度：135°C
- ・溶媒：1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB)
- ・流量：1.0 mL/min.

さらに、このポリ(4-ビニルビフェニル)をソックスレー抽出器を用い、メチルエチルケトンを溶媒として4時間抽出を行なったところ、99重量%が不溶であった。

また、この重合体の融点は、示差走査熱量測定により344°Cであり、結晶性高分子であることが判った(昇温速度20°C/分、ファーストヒーティング)。

第1図に、実施例1で得られた重合体の¹³C-NMR(100MHz)測定結果を示す。

また第2図に実施例1で得られた重合体の¹H-NMR(400MHz, 溶媒: TCB)測定結果を示す。

さらに、第3図に実施例1で得られた重合体の赤外線吸収スペクトル(IR)測定結果を示す。

第1図～第3図より、この高分子は、主としてシンジオタクチック構造であることがわかる。

さらにまた、第1図(実施例1)に示されたポリ(p-フェニルスチレン)のピークの半値幅から、この高分子は、ラセミダイアッドで95%以上、ラセミペンタッドで80%以上であることがわかった。

比較例 1

アゾイソブチロニトリル（AIBN）を用いて、4-ビニルビフェニル（パラフェニルスチレン）のラジカル重合を行なった。

示差走査熱量測定により、この高分子は融点を示さず、非晶性高分子であることがわかった。また、この高分子はメチルエチルケトンに可溶であった。

第1図に、比較例1で得られた重合体の¹³C-NMR(100MHz)測定結果を示す。

また第2図に比較例1で得られた重合体の¹H-NMR(400MHz, 溶媒:TCB)測定結果を示す。

さらに、第4図に比較例1で得られた重合体のIR測定結果を示す。

第1, 第2および第4図から、この高分子はアタクチック構造を有していることがわかる。

以上の実施例1および比較例2の測定結果より、次のことことがわかる。

なお、第1図中、上段のグラフは実施例1、下段のグラフは比較例1の場合をそれぞれ示している。

実施例1のグラフの40.83, 44.64 ppmのピークはそれぞれ主鎖メチン、メチレンの炭素に基づくものであり、13.56, 140.97, 144.02 ppmのピークは、側鎖ビフェニル環の4級炭素のいずれかに基づくも

5 2

のである。

この第1図の上段のグラフを下段の比較例1で得られたアタクチック構造のものと比較すると、ピークが非常に鋭くなっており、主鎖が立体規則的に配列していることを示している。

また、第2図中、上段のグラフは実施例1、下段のグラフは比較例1の場合をそれぞれ示す。実施例1の主鎖メチン、メチレンに基づくケミカルシフト値は比較例1（アタクチック構造）のケミカルシフト値よりそれぞれ高磁場へシフトしている。一方、J. Polym. Sci. Part A - 1, 5, 2323(1967)によれば、アイソタクチック構造のポリパラフェニルスチレンの主鎖メチン、メチレンに基づくケミカルシフト値は、いずれもアタクチック構造のものより低磁場へシフトしている。したがって、これらのことから実施例1で得られたものはシンジオタクチック構造のものであることが確認された。

さらに第3図によると、このものには第4図に示す比較例1（アタクチック構造）にも、またアイソタクチック構造のポリパラフェニルスチレン（J. Polym. Sci. Part A - 1, 5, 2323(1967)）にも見られない $8\ 6\ 0\text{ cm}^{-1}$ ($11.6\ \mu\text{m}$)の位置に、新しいピークが見られた。このことも、実施例1で得られた重合体が、アタクチック構造でもなく、またアイソタクチック構造でもないシンジ

5 3

オタクチック構造のものであることを示している。

実施例 2 (共シンジオタクチック構造を有するスチレン
・ 4 - ビニルビフェニル共重合体の製造)

アルゴン雰囲気下、乾燥した反応容器に、室温下、トルエン 2 ml, TIBA (トリイソブチルアルミニウム) 8×10^{-4} mol (2 mol/l - トルエン溶液) および触媒成分 (B) として実施例 1 (1)で得られたメチルアルミノキサン 8×10^{-4} mol (2.6 mol/l - トルエン溶液) を加え、その後、70 °C の温度に保持した。この反応溶液に、触媒成分 (A) として、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド (Cp^{*}Ti(OMe)₃) 4×10^{-6} mol (0.01 mol/l - トルエン溶液) および 1 mol/l - トルエン溶液に調製された 4 - ビニルビフェニル・スチレン混合溶液 [4 - ビニルビフェニル / スチレン = 8 / 2 (モノマー仕込み比)] 8.75 ml (モノマー合計 8.75×10^{-3} mol) を加え、2 時間反応させた。

その後、メタノール - 塩酸混合液に反応生成物を注ぎ：反応を停止、脱灰し、濾過し、さらにメタノールで 3 回洗浄した。これを減圧下で乾燥させて、0.59 g のスチレン・4 - ビニルビフェニル共重合体を得た。

この共重合体の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定したところ、重量平

5 4

均分子量 (M_w) は、ポリスチレン (PS) 換算で 1.2×10^5 であり、数平均分子量 (M_n) は、PS 換算で 4.8×10^4 であった。さらに、この共重合体をソックスレー抽出器を用い、メチルエチルケトン (MEK) を溶媒として 4 時間抽出を行なったところ、98 wt% が不溶であった。

また、示差走査熱量測定 (DSC) により求めた、この共重合体のガラス転移点 (T_g) 及び融点 (T_m) は、それぞれ 143°C , 294°C であり、熱重量測定より求めた分解温度 (T_d) (ここで T_d は、TG (熱重量変化) 曲線において、分解前 ($d(TG)/dt=0$) の点における接線及び分解時変曲点における接線の交点の温度を示す。) は 417°C であった。また、この共重合体の組成比は、赤外線吸収スペクトルの検量線法 (ラジカル重合により得たポリ (4-ビニルビフェニル) と公知の手法で合成したシンジオタクチック構造を有するポリスチレンを所定量均一に混合したものを用意し、それぞれの赤外線吸収スペクトルを測定し、 696 cm^{-1} の吸収と 814 cm^{-1} の吸収のピーク強度比を求め、その混合比と、ピーク強度比から、検量線を作成し、得られた共重合体の 696 cm^{-1} の吸収と 814 cm^{-1} の吸収のピーク強度比と、その検量線により共重合体の組成比を決定した。) により求めたところ 4-ビニルビフェニル / スチレン = 67 / 3

5 5

3 であった。これらの測定結果を第1表に示す。

なお、GPC測定条件は以下の通りであった。

- ・装置：ウォーターズ ALC/GPC 150C
- ・カラム：TSK HM+GMH 6×2
- ・流量：1.0ml/min
- ・温度：135°C
- ・溶媒：TCB
- ・流入量：400μl

実施例3～7および参考例1, 2

4-ビニルビフェニル/スチレンのモノマー仕込み比をそれぞれ5/5, 4/6, 3/7, 1/9, 0.5/9.5, 10/0, 0/10としたこと以外は、実施例2と同様に行なった。

結果を第1表に示す。

第 1 表

| | 4 ピ-ロピラニル/ t/7-チ-トロビ | 收 量 [g] | MEK 抽出率 [%] | 生成物組成比 4 ピ-ロピラニル/ スチレノ | DSC.より $\frac{T_g}{T_d - T_m}$ [°C] | Tg より $\frac{T_d}{T_m}$ [°C] | * 1 $\frac{T_d}{T_m}$ [°C] | Mw * 2 [$\times 10^4$] | Mn * 2 [$\times 10^4$] | Mw / Mn |
|-------|-------------------------|------------|-------------------|------------------------------|---|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------|
| 参考例 1 | 1.0 / 0 | 1.51 | 9.9 | 1.00 / 0 | 196 | 352 | 412 | 60 | 18 | 6.1 |
| 実施例 2 | 8 / 2 | 0.59 | 9.8 | 6.7 / 3.3 | 143 | 294 | 417 | 123 | 12 | 4.8 |
| 実施例 3 | 5 / 5 | 0.42 | 3.2 | 3.8 / 6.2 | 128 | — | 413 | — | 7.2 | 2.5 |
| 実施例 4 | 4 / 6 | 0.30 | 1.7 | 2.5 / 7.5 | 108 | — | 414 | — | 5.4 | 2.6 |
| 実施例 5 | 3 / 7 | 0.29 | 0 | 2.1 / 7.9 | 106 | — | 410 | — | 5.0 | 2.4 |
| 実施例 6 | 1 / 9 | 0.25 | 8.9 | 1.3 / 8.7 | 94 | 214 | 412 | 198 | 4.5 | 2.2 |
| 実施例 7 | 0.5 / 9.5 | 0.18 | 9.7 | 1.0 / 9.0 | 96 | 239 | 410 | 171 | 7.9 | 3.8 |
| 参考例 2 | 0 / 1.0 | 0.90 | 9.9 | 0 / 1.00 | 99 | 267 | 408 | 141 | 9.8 | 4.7 |

* 1 : 溶融成形可能温度範囲

* 2 : ポリスチレン換算

共重合体の構造の確認

次に、実施例2～7で得られたスチレン系共重合体が共シンジオタクチック構造を有することを、以下の方法により確認した。

(1) ^{13}C - NMR 測定結果

参考例1，実施例2, 3, 4, 6, 参考例2で得られた重合体の ^{13}C - NMR (100 MHz, 溶媒: 1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン = 8 / 2 (モル比)) の測定結果を、それぞれ第5図～第10図に示す。

第5図(a)において、3本の鋭いピーク (138.6, 141.0, 144.0 ppm) はシンジオタクチックポリ(4-ビニルビフェニル)の3種の4級炭素を示し、第5図(b)の2本の鋭いピーク (40.8, 44.6 ppm) はそれぞれメチン、メチレン炭素を示す。

また、第10図(a)の鋭いピーク (145.1 ppm) はシンジオタクチックポリスチレンの4級炭素を示し、第10図(b)の2本の鋭いピーク (41.0, 44.3 ppm) はそれぞれメチン、メチレン炭素を示す。

第5図～第10図から、共重合することにより、新しいピークが出現し、ピーク強度比が変化し、これらの共重合体は共シンジオタクチック構造のものであることがわかる。

(2) ^1H - NMR の測定結果

参考例 1 および実施例 2, 3, 4, 6 で得られた ^1H - NMR (400 MHz) 測定結果を、それぞれ第 11 図～第 15 図に示す。

これらの図によれば、メチル、メチレンに対応するピークはそれぞれ 1 種類しかないこと、また化学シフト値の移動が確認されることより共重合体であることが確認できる。

(3) 分子量分布

実施例 2～7 の分子量分布は、GPC におけるピークが単一であることから、これらは共重合体であることが示唆される。

(4) モノマー反応性比

モノマー反応性比 r_1 と r_2 は、共重合体鎖中のモノマー連鎖分布を示す重要な指標であることが知られている（「共重合」1, 反応解析 P. 6～8, 高分子学会編）。

仕込モノマーの比と、得られた共重合体の組成をもとに、モノマー反応性比 (r_1 = スチレン, r_2 = 4-ビニルビフェニル)) を求めたところ、その積 $r_1 \cdot r_2$ は 1 より小さいことが判った。

このことは実施例 2～7 で得られた共重合体がランダム共重合体であることを示しており、さらに ^{13}C - NMR の芳香環 4 級炭素シグナルの結果を支持している。

5 9

以上、(1)、(2)、(3)、(4)の結果を総合的に判断して、実施例2～7で得られたスチレン系共重合体は、立体構造が実質的に共シンジオタクチックであり、そのタクティシティーは、ラセミダイアドで95%以上、ラセミペンタッドで80%以上であると認定した。

実施例8

(1) m-フェニルスチレンの製造

不活性ガス気流下、攪拌させながら、粒状金属マグネシウム 1.70 g (0.07 mol) のジエチルエーテル (100 ml) 溶液に、1, 2-ジプロモエタン 1 滴を滴下し、加温することによりグリニャール試薬反応を開始させた。

液温を還流するまで昇温し、続いて臭化ベンゼン 7.37 ml (0.07 mol) のジエチルエーテル (70 ml) 溶液を 30 分かけて、ゆっくり滴下した。滴下終了後、1時間還流下に放置した。反応溶液を室温に冷却し、室温下、m-ブロモスチレン 6.51 ml (0.05 mol) 及び塩化ニッケル- (1, 3-ジフェニルホスフィノプロパン) 錯体 0.32 g (0.6 mmol) のジエチルエーテル (100 ml) 溶液に滴下した。滴下終了後、4時間還流させた。反応溶液を 500 ml の氷水に注ぎ、弱酸性になるように pH 調節をした。ヘキサンにより抽出し、洗浄、乾燥、溶媒留去、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を経て、m-フェニルスチレン 7.32 g (収率 80%) を得た。

60

¹H - NMR (溶媒: 重クロロホルム, 90 MHz) 測定結果は、次の通りであった。

δ 5.26(2 H, d d, H C = C - [trans]),

δ 5.80(2 H, d d, H C = C - [cis]),

δ 6.78(1 H, d d, C = C H - [α 位]),

δ 7.00 ~ 7.90 (9 H, ベンゼン環)

(2) 共シンジオタクチック構造を有する p - フェニルスチレン / m - フェニルスチレン共重合体の製造

アルゴン雰囲気下、乾燥した反応容器に、室温下、トルエン 2 ml, トリイソブチルアルミニウム 4×10^{-4} mol (2.0 mol/l - トルエン溶液)、及び触媒成分(B)として実施例 1 (1)で得られたメチルアルミノキサン 4×10^{-4} mol (2.6 mol/l - トルエン溶液 [アルミニウム原子あたり]) を加え、70 °Cにて、この反応溶液に、触媒成分(A)として、1, 2, 3, 4, 5 - ペンタメチルシクロペタジエニルチタニウムトリメトキシド (Cp^{*}Ti(OMe)₃) 2×10^{-6} mol (0.01 mol/l - トルエン溶液) および 1 mol/l - トルエン溶液に調製された p - フェニルスチレンと m - フェニルスチレン (上記(1)で得られたもの) との混合溶液 (p - フェニルスチレン / m - フェニルスチレン = 95 / 5 (モノマー仕込み比)、モノマー合計 8.75×10^{-3} mol) を加え、4 時間反応させた。

6 1

その後、メタノール-塩酸混合溶液に反応生成物を入れ、反応を停止し、脱灰、濾過した後、さらにメタノールで3回洗浄した。これを減圧下で乾燥させて、0.90gのp-フェニルスチレン/m-フェニルスチレン共重合体を得た。

この共重合体の分子量を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したところ、重量平均分子量(M_w)は、ポリスチレン(PS)換算で1,000,000であり、数平均分子量(M_n)は、PS換算で230,000であった。

なお、GPC測定条件は以下の通りであった。

- ・装置：ウォーターズ ALC/GPC 150C
- ・カラム：TSK HM+GMH 6×2
- ・流量：1.0mL/min
- ・温度：135°C
- ・溶媒：TCB
- ・流入量：400μl

さらに、この共重合体について示差走査熱量測定(DSC)〔測定条件：20°C/min.にて30～360°Cまで昇温(ファーストヒーティング)〕を行なったところ、この共重合体のガラス転移点(T_g)は160°Cであり、また融点(T_m)は335°Cであり、熱重量測定より求めた分解温度(T_d)〔ここで T_d は、TG(熱重量変

6 2

化) 曲線において、分解前($d(TG)/dt=0$)の点における接線および分解時変曲点における接線の交点の温度を示す。) は 416°C であった。

また、この共重合体の ^{13}C -NMR スペクトル (100 MHz, 溶媒 : 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン / 重ベンゼン = 8 / 2, 重ベンゼンの 130.6 ppm 基準, 130°C) を第 16 図に示す。

これより、この共重合体の組成比を求めたところ、 p -フェニルスチレン部 / m -フェニルスチレン部 = 約 99 / 1 であった。

これらの測定結果を第 2 表に示す。

実施例 9

実施例 8 (2)において、 p -フェニルスチレン / m -フェニルスチレン混合溶液として、 p -フェニルスチレン / m -フェニルスチレン = 95 / 5 の代わりに、 p -フェニルスチレン / m -フェニルスチレン = 92 / 8 のものを用いたこと以外は実施例 8 (2)と同様にして行ない、 p -フェニルスチレン / m -フェニルスチレン共重合体を得た。

この共重合体の収量は、0.83 g であった。また、実施例 8 (2)と同様にして、示差走査熱量測定 (DSC) を行なったところ、この共重合体のガラス転移点 (T_g) は 150°C 、融点 (T_m) は 318°C であり、熱重量測定

6 3

より求めた分解温度 (T_d) は 419 °C であった。

この共重合体の分子量を、 GPC により測定したところ、重量平均分子量 (M_w) は、ポリスチレン (PS) 換算で 680,000 であり、数平均分子量 (M_n) は、 PS 換算で 110,000 であった。

この共重合体の組成比を実施例 8 と同様にして求めたところ、 p - フェニルスチレン部 / m - フェニルスチレン部 = 約 9 / 8 / 2 であった。これらの測定結果を第 2 表に示す。

実施例 10

(共シンジオタクチック構造を有する p - フェニルスチレン / m - フェニルスチレン / スチレン三元共重合体の製造)

実施例 8 (2)において、 p - フェニルスチレン / m - フェニルスチレン混合溶液の代わりに、 p - フェニルスチレン / m - フェニルスチレンスチレン = 9 / 3 / 3 / 4 の混合溶液 (1 mol/l - トルエン溶液) を用いたこと以外は、実施例 8 (2)と同様にして行ない、 p - フェニルスチレン / m - フェニルスチレン / スチレン三元共重合体を得た。

この共重合体の収量は、 0.82 g であった。

また、実施例 8 (2)と同様にして、示差走査熱量測定 (DSC) を行なったところ、この共重合体のガラス転

6 4

移点 (T_g) は 149 °C、融点 (T_m) は 326 °C であり、熱重量測定より求めた分解温度 (T_d) は 409 °C であった。

この共重合体の分子量を、GPCにより測定したところ、重量平均分子量 (M_w) は、ポリスチレン (PS) 换算で 1,030,000 であり、数平均分子量 (M_n) は、PS 换算で 250,000 であった。また、この共重合体の ^{13}C -NMR スペクトルを第 17 図に示す。

これより、この共重合体の組成比を実施例 8 (2) と同様にして求めたところ、p-フェニルスチレン部 / m-フェニルスチレン部 / スチレン部 = 約 98 / 1 / 1 であった。これらの測定結果を第 2 表に示す。

実施例 1 1

(共シンジオタクチック構造を有する m-フェニルスチレン / スチレン共重合体の製造)

アルゴン雰囲気下、乾燥した反応容器に、室温下、トルエン 2 ml および触媒成分 (B) として実施例 1 (1) で得られたメチルアルミニノキサン 8×10^{-4} mol (2.6 mol/l - トルエン溶液 [アルミニウム原子あたり]) を加え、70 °C にて、この反応溶液に、触媒成分 (A) として 1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド ($\text{Cp}^*\text{Ti(OMe)}_3$) 4×10^{-6} mol (0.01 mol/l - トルエン溶液) および 1 mol/l -

6 5

トルエン溶液に調製されたm-フェニルスチレン（実施例8(1)で得られたもの）／スチレン混合溶液〔m-フェニルスチレン／スチレン=2/8（モノマー仕込み比）、モノマー合計 8.75×10^{-3} mol〕を加え、4時間反応させた。

その後、メタノール-塩酸混合溶液に反応生成物を入れ、反応を停止し、脱灰、濾過した後、さらにメタノールで3回洗浄した。これを減圧下で乾燥させて、0.56gのm-フェニルスチレン／スチレン共重合体を得た。

この共重合体の分子量を、GPCにより測定したところ、重量平均分子量(M_w)は、ポリスチレン(PS)換算で320,000あり、数平均分子量(M_n)は、PS換算で49,000であった。

さらに、この共重合体について、示差走査熱量測定(DSC)を行なったところ、この共重合体のガラス転移点(T_g)は96°Cであり、また融点(T_m)は206°Cであり、熱重量測定より求めた分解温度(T_d)は414°Cであった。

また、この共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを第18図に示す。

これより、この共重合体の組成比を求めたところ、m-フェニルスチレン部／スチレン部=約5/95であった。これらの測定結果を第2表に示す。

実施例 1 2

実施例 1 1において、m-フェニルスチレン／スチレン混合溶液として、m-フェニルスチレン／スチレン = 2 / 8 の代わりに、m-フェニルスチレン／スチレン = 1 / 9 のものを用いたこと以外は、実施例 1 1 と同様にして行ない、m-フェニルスチレン／スチレン共重合体を得た。

この共重合体の収量は、0.84 gであった。

また、実施例 1 1 と同様にして、示差走査熱量測定 (DSC) を行なったところ、この共重合体のガラス転移点 (T_g) は 99 °C、融点 (T_m) は 226 °Cであり、熱重量測定より求めた分解温度 (T_d) は 415 °Cであった。

この共重合体の分子量を、GPCにより測定したところ、重量平均分子量 (M_w) は、ポリスチレン (PS) 换算で 410,000 であり、数平均分子量 (M_n) は、PS 换算で 70,000 であった。

また、この共重合体の ^{13}C -NMR スペクトルを第 19 図に示す。

これより、この共重合体の組成比を実施例 1 1 と同様にして求めたところ、m-フェニルスチレン部／スチレン部 = 約 3 / 97 であった。これらの測定結果を第 2 表に示す。

実施例 1 3

(1) 4 - ビニル - 4' - メチルビフェニルの製造

不活性ガス気流下、攪拌させながら、粒状金属マグネシウム 1.70 g (0.07 mol) のジエチルエーテル (100 ml) 溶液に、1, 2 - ジプロモエタン 1 滴を滴下し、加温することによりグリニャール試薬反応を開始させた。液温を還流するまで昇温し、続いて p - 臭化トルエン 8.61 ml (0.07 mol) のジエチルエーテル (70 ml) 溶液を 30 分かけてゆっくり滴下した。滴下終了後、1 時間還流下に放置した。反応溶液を室温に冷却し、室温下、p - ブロモスチレン 6.54 ml (0.05 mol) および塩化ニッケル - (1, 3 - ジフェニルホスフィノプロパン) 錯体 0.32 g (0.6 mmol) のジエチルエーテル (100 ml) 溶液に滴下した。滴下終了後、4 時間還流させた。反応溶液を 500 ml の氷水に注ぎ、弱酸性になるように pH 調節をした。ヘキサンにより抽出し、洗浄、乾燥、溶媒留去、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を経て 4 - ビニル - 4' - メチルビフェニル 7.28 g (収率 75 %) を得た。

¹H - NMR (溶媒 : 重クロロホルム, 90 MHz) 測定結果は次の通りであった。



6 8

δ 5.72(2 H, d d, H C = C - [cis]),

δ 6.71(1 H, d d, C = C H - [α 位]),

δ 7.00 ~ 7.80 (8 H, ベンゼン環)

(2) 共シンジオタクチック構造を有する4-ビニル-4'-メチルビフェニル/スチレン共重合体の製造

実施例8(2)において、p-フェニルスチレン/m-フェニルスチレン混合溶液の代わりに、4-ビニル-4'-メチルビフェニル(上記(1)で得られたもの)/スチレン=1/19の混合溶液を用いたこと以外は、実施例8(2)と同様にして行ない、4-ビニル-4'-メチルビフェニル/スチレン共重合体を得た。

この共重合体の収量は、0.58 gであった。

この共重合体の分子量を、GPCにより測定したところ、重量平均分子量(M_w)は、ポリスチレン(PS)換算で360,000であり、数平均分子量(M_n)は、PS換算で110,000であった。

さらに、この共重合体について実施例8(2)と同様にして示差走査熱量測定(DSC)を行なったところ、この共重合体のガラス転移点(T_g)は105°Cであり、また融点(T_m)は221°Cであり、熱重量測定より求めた分解温度(T_d)は410°Cであった。

また、この共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを第20図に示す。

6 9

これより、この共重合体の組成比を実施例 8 (2) と同様にして求めたところ、4-ビニル-4'-メチルビフェニル部／スチレン部 = 約 1 / 1.9 であった。これらの測定結果を第 2 表に示す。

第 2 表

| 仕込みモノマー | 仕込み モーマー-比 | 生成物 組成比 | DSC より | | TG より * 1 | GPC より | | |
|-------------------------------------|---------------|------------|--------------------------|--------------------------|--------------|--|---|---|
| | | | T _g [°C] | T _m [°C] | | T _d -T _m [°C] | M _w * ² [×10 ⁴] | M _n * ² [×10 ⁴] |
| 実施例 8 p-フェニルスチレン//m-フェニルスチレン | 95/5 | 99/1 | 160 | 335 | 416 | 81 | 100 | 23 |
| 実施例 9 p-フェニルスチレン//p-フェニルスチレン | 92/8 | 98/2 | 150 | 318 | 419 | 101 | 68 | 11 |
| 実施例 10 p-フェニルスチレン//m-フェニルスチレン//スチレン | 93/3/4 | 98/1/1 | 149 | 326 | 409 | 83 | 103 | 25 |
| 実施例 11 m-フェニルスチレン//スチレン | 2/8 | 5/95 | 96 | 206 | 414 | 208 | 32 | 4.9 |
| 実施例 12 m-フェニルスチレン//スチレン | 1/9 | 3/97 | 99 | 226 | 415 | 189 | 41 | 7.0 |
| 実施例 13 4-ビニル-4'-メチルビニルスチレン | 1/19 | 3/97 | 105 | 221 | 410 | 189 | 36 | 11 |
| | | | | | | | | 3.3 |

* 1 : 溶融成形可能な温度範囲

* 2 : ポリスチレン換算

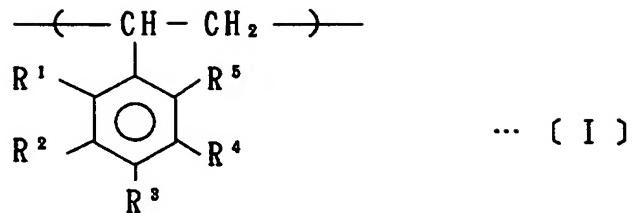
産業上の利用可能性

本発明のアリールスチレン系重合体は、耐熱性高分子あるいは機能性材料前駆体等として有効に利用することができる。

また、本発明のスチレン系重合体は、耐熱性樹脂、フィルム原料等として有効に利用することができる。

請求の範囲

(1) 一般式



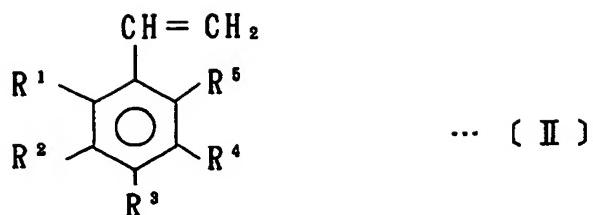
[式中、R¹～R⁵は、水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を示し、R¹～R⁵のうち少なくとも1つが水素原子を有するアリール基、ハロゲン原子を有するアリール基または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を有するアリール基を示す。]

で表わされる繰返し単位を有する重合度5以上の重合体であり、かつ、その立体規則性が主としてシンジオタクチック構造であるアリールスチレン系重合体。

(2) 触媒成分として、(A) 遷移金属成分および(B) 有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物を用い、

7 3

一般式



(式中、R¹～R⁵は、水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を示し、R¹～R⁵のうち少なくとも1つが水素原子を有するアリール基、ハロゲン原子を有するアリール基または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を有するアリール基を示す。)

で表わされるアリールスチレンを重合することを特徴とする請求項1記載のアリールスチレン系重合体の製造方法。

(3) 一般式

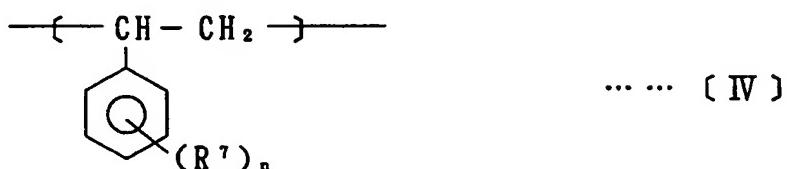


7 4

〔式中、R⁶は水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を示し、mは0～5の整数を示す。但し、mが複数のときは、各R⁶は同一でも異なるものであってよい。〕

で表わされる構造単位〔I〕および

一般式



〔式中、R⁷は水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を示し、n個のR⁷のうち、少なくとも1つが水素原子を有するアリール基、ハロゲン原子を有するアリール基または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を有するアリール基を示す。また、nは1～5の整数を示す。〕

で表わされる構造単位〔IV〕（但し、前記構造単位〔III〕と同一の場合を除く）を有し、重合度が5以上で、かつ、

7 5

前記構造単位〔IV〕を0.1モル%以上、20モル%以下含む共重合体であって、その立体規則性が主としてシンジオタクチック構造であるスチレン系共重合体。

(4) 構造単位〔IV〕として、異なる2種類の構造単位〔IV〕を含有する請求項3記載の共重合体。

(5) 請求項3記載の構造単位〔III〕および構造単位〔IV〕(但し、前記構造単位〔III〕と同一の場合を除く)を有し、重合度が5以上で、かつ、構造単位〔IV〕を20モル%を超える、99.9モル%以下含む共重合体であって、その立体規則性が主としてシンジオタクチック構造であるスチレン系共重合体。

(6) 構造単位〔IV〕として、異なる2種類の構造単位〔IV〕を含有する請求項5記載の共重合体。

(7) 触媒成分として、(A) 遷移金属成分および(B) 有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物を用い、一般式

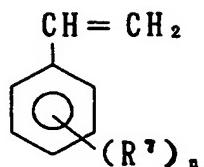


(式中、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか1種以上を含む置換基を示し、mは0~5の整数を示す。但し、mが

7 6

複数のときは、各 R⁷ は同一でも異なるものであっても
よい。】

で表わされるスチレン系モノマーおよび
一般式

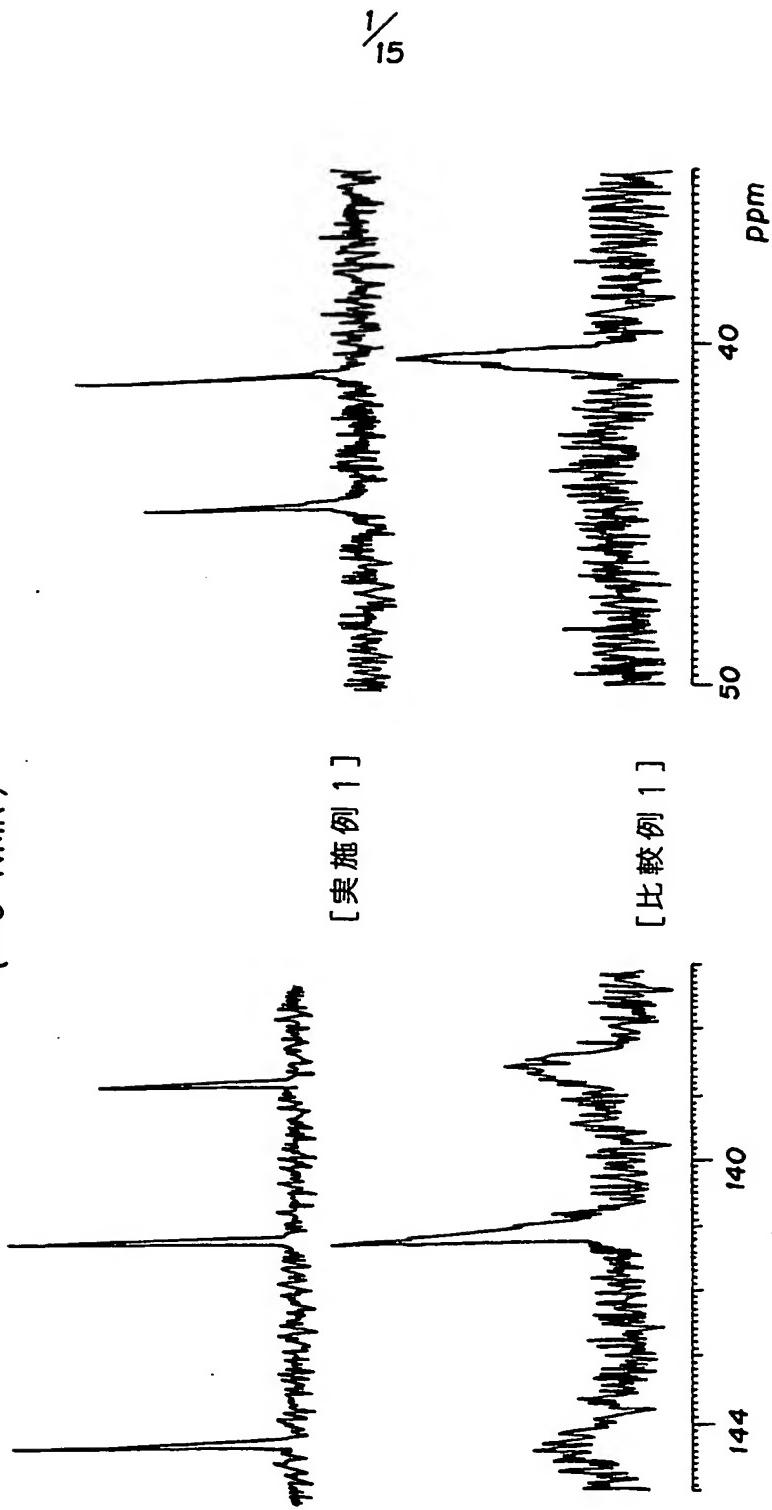


… … [VI]

[式中、R⁷ は水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか 1 種以上を含む置換基を示し、n 個の R⁷ のうち、少なくとも 1 つが水素原子を有するアリール基、ハロゲン原子を有するアリール基または炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、セレン原子、ケイ素原子および錫原子のいずれか 1 種以上を含む置換基を有するアリール基を示す。また、n は 1 ~ 5 の整数を示す。】

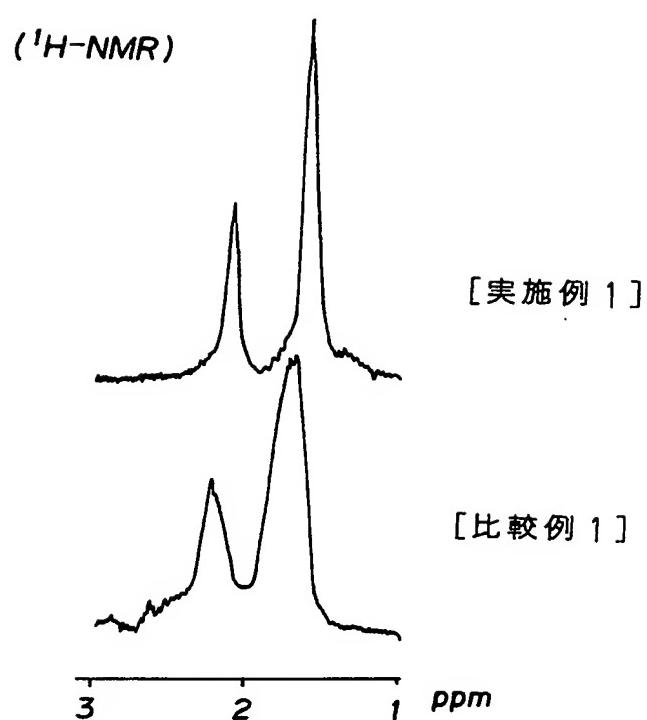
で表わされるアリールスチレン系モノマー（但し、前記一般式 [V] で表わされるスチレン系モノマーと同一の場合を除く）を共重合することを特徴とする請求項 3 または請求項 5 記載のスチレン系共重合体の製造方法。

第 1 図
(^{13}C -NMR)



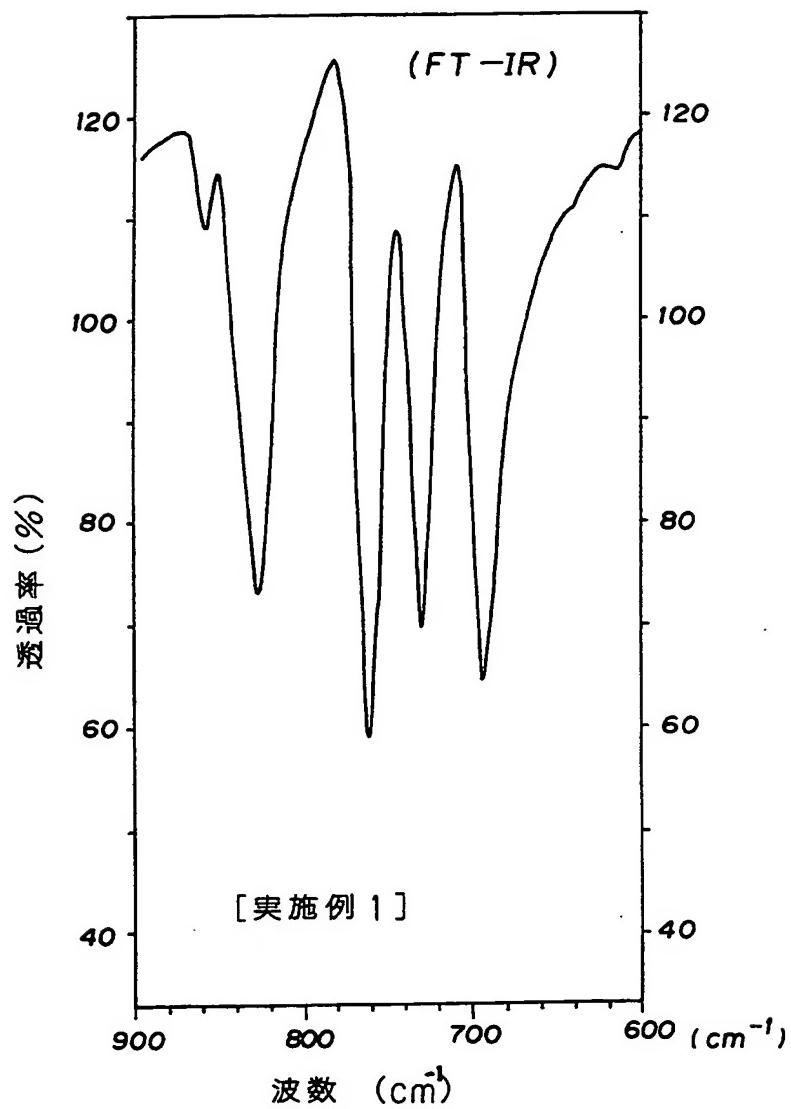
2/
15

第 2 図



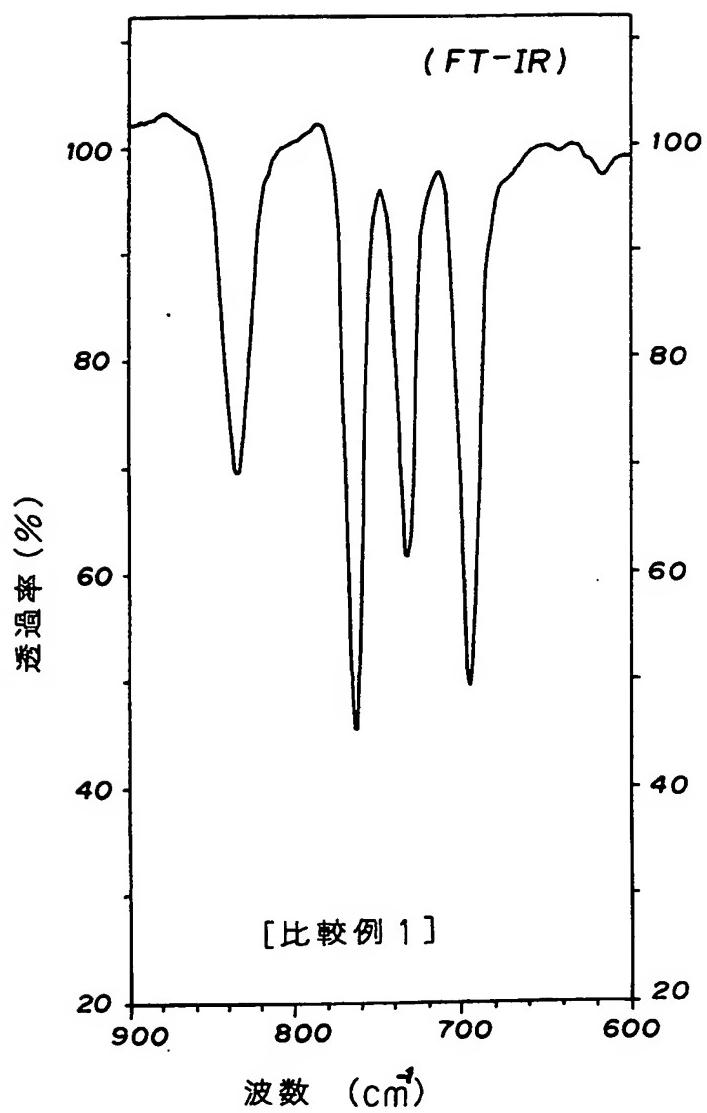
3/
15

第3図



4/
15

第 4 図

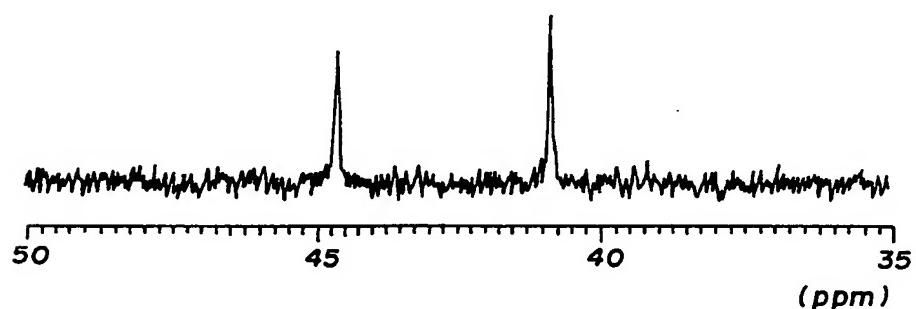


5/15

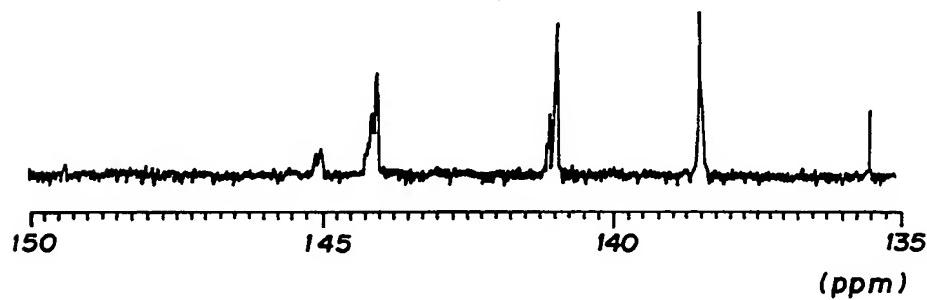
第5図(a)



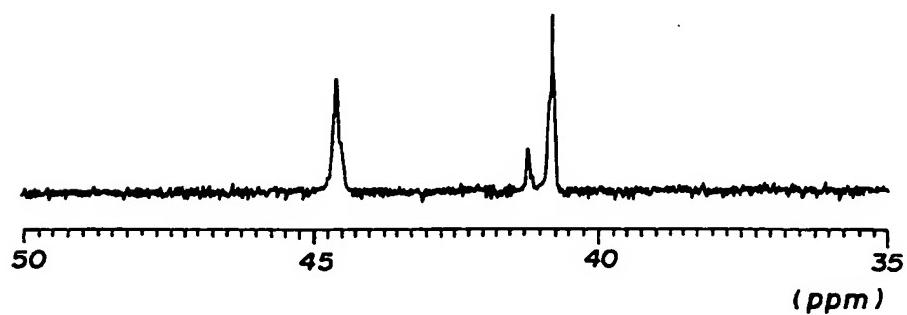
第5図(b)



第6図(a)

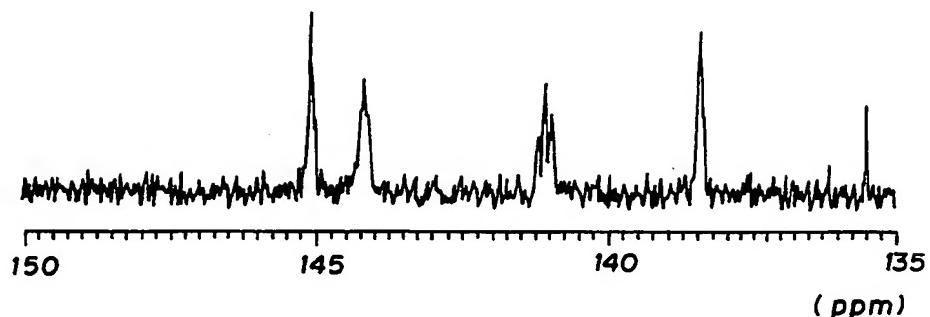


第6図(b)

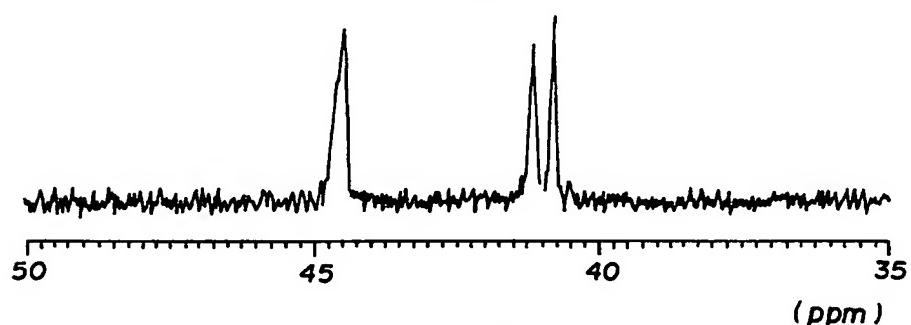


6/
15

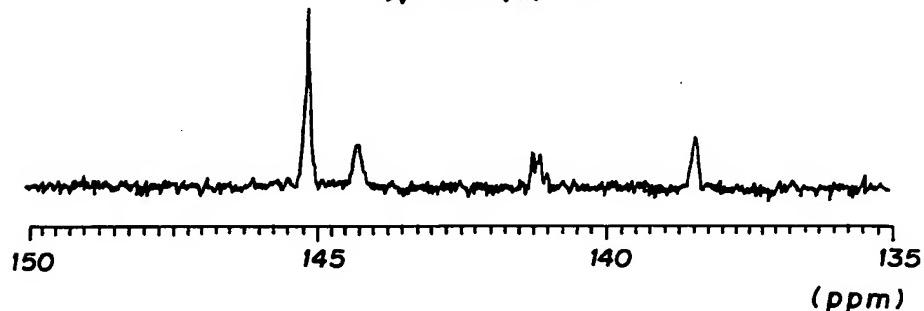
第7図(a)



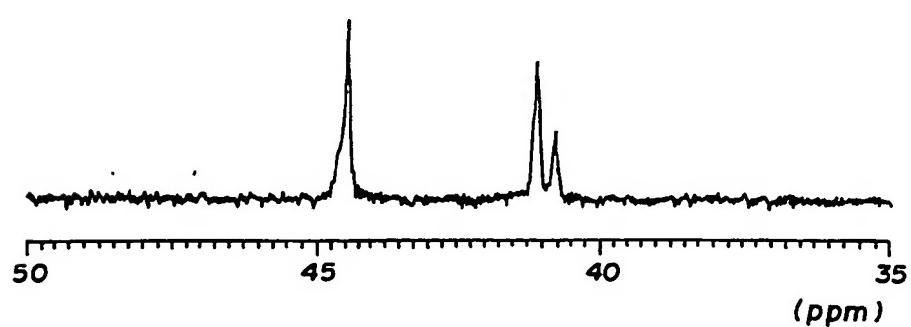
第7図(b)



第8図(a)

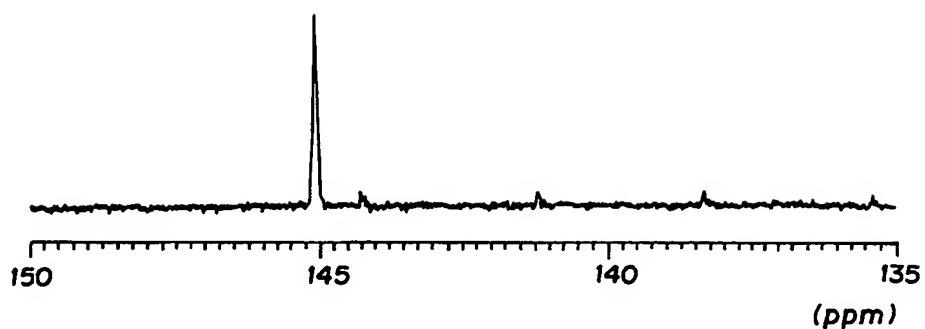


第8図(b)

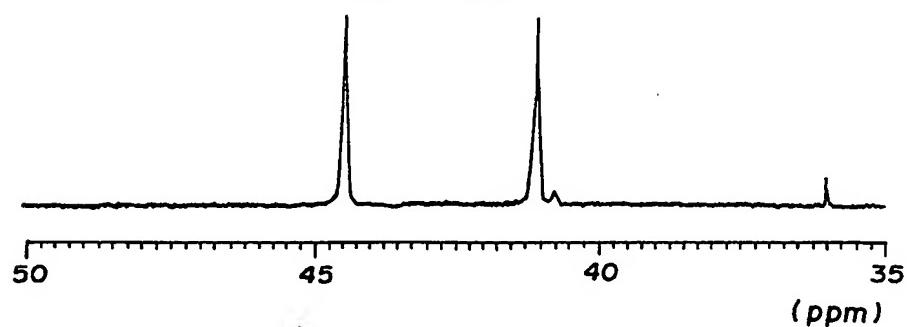


γ_{15}

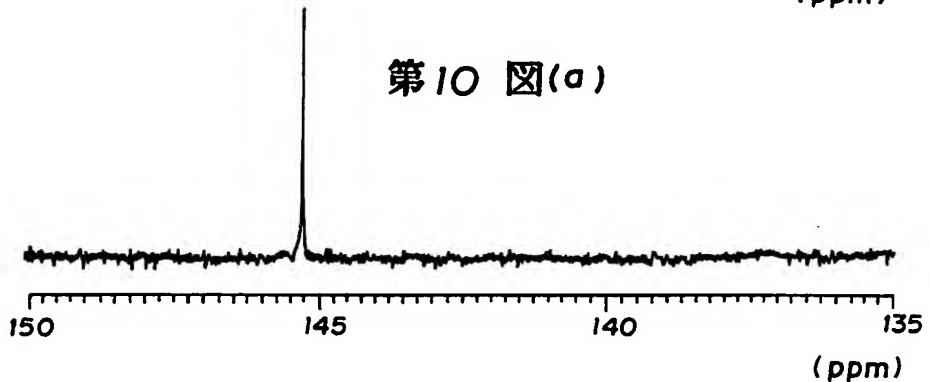
第9図(a)



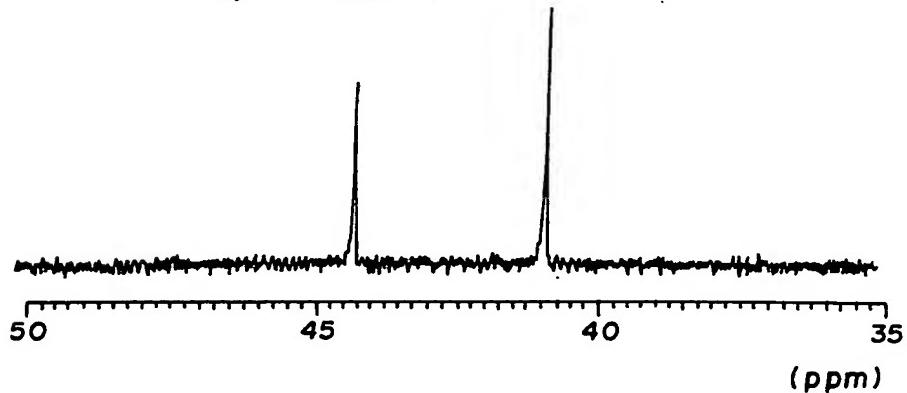
第9図(b)



第10図(a)

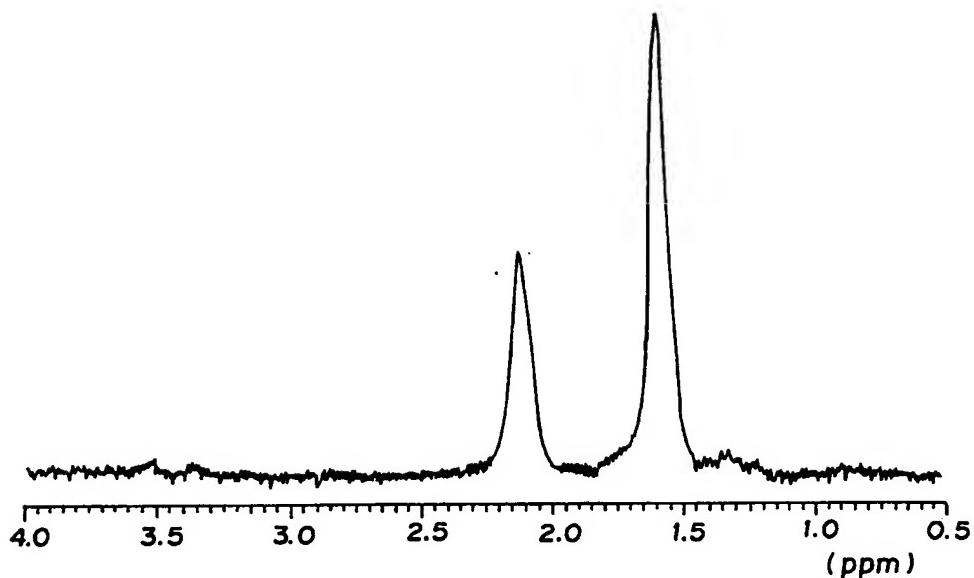


第10図(b)

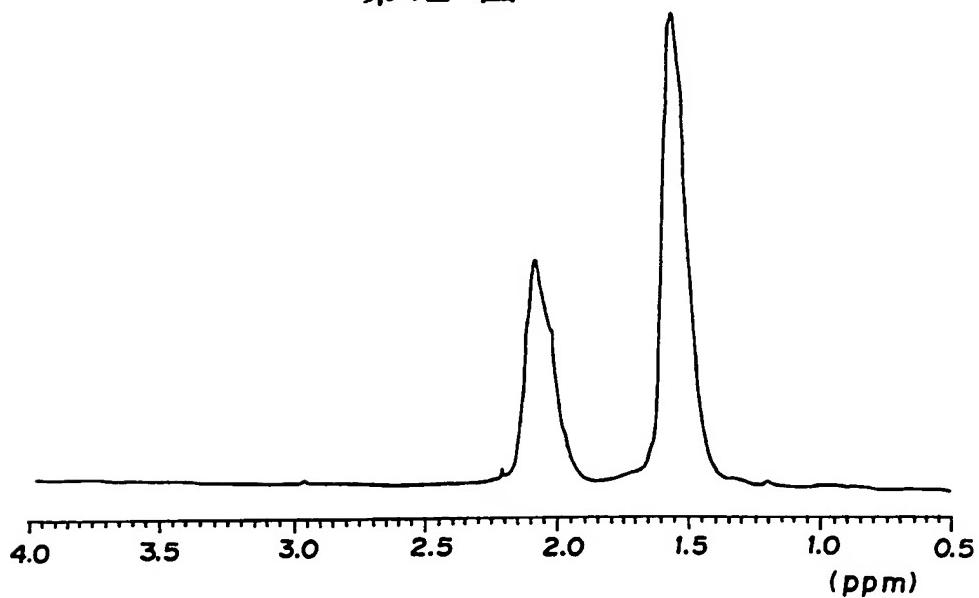


8/
15

第11図

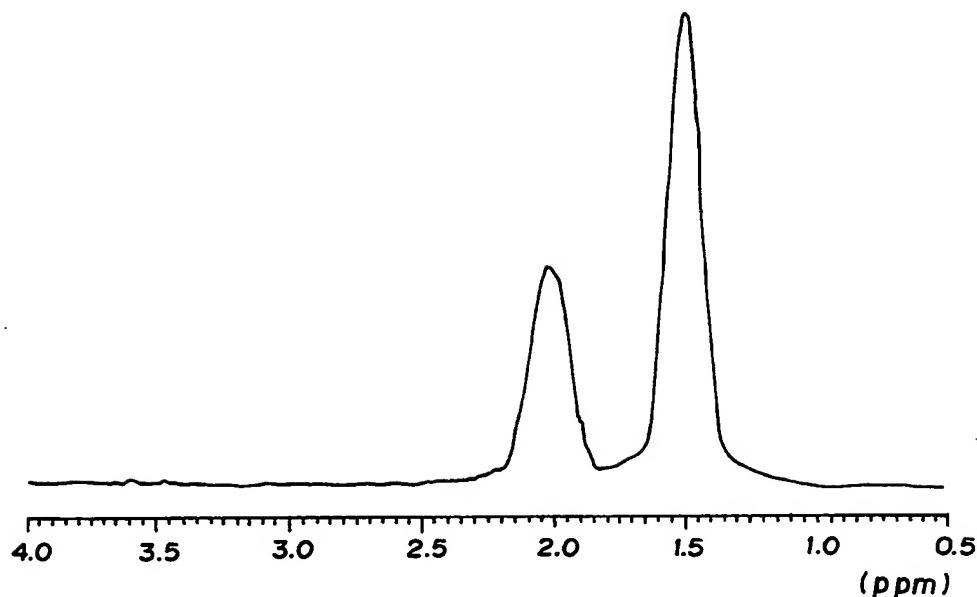


第12図

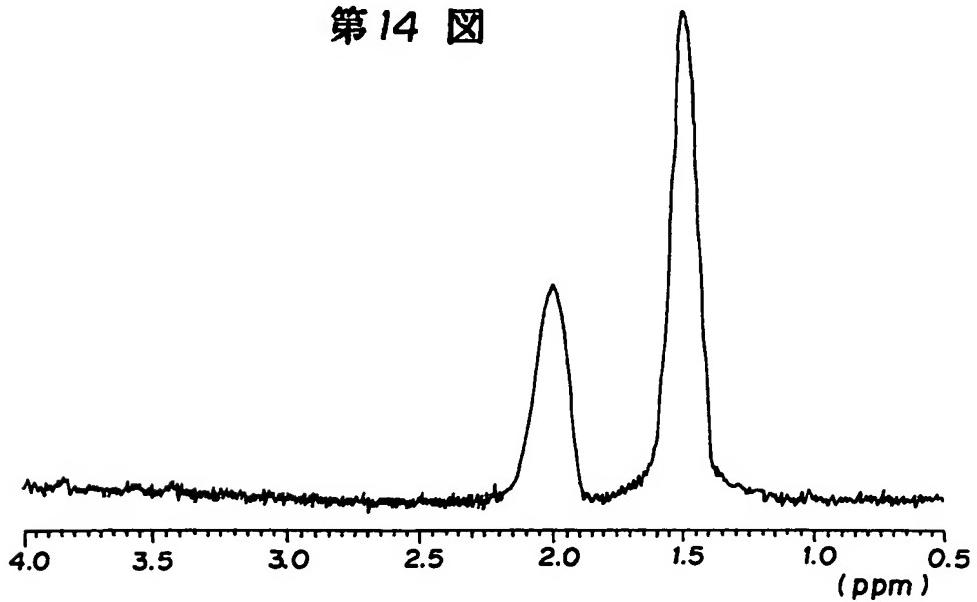


9/
15

第13図

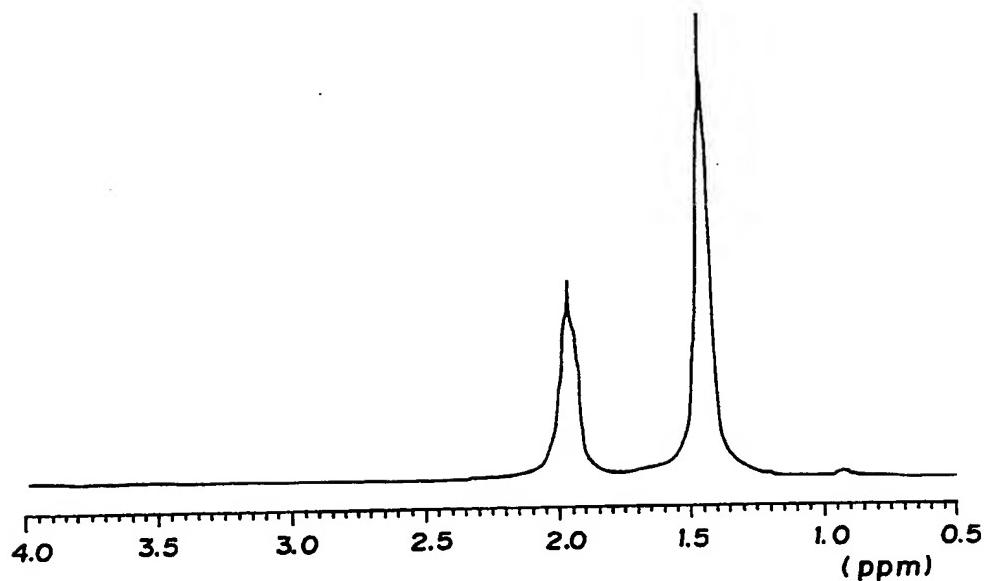


第14図



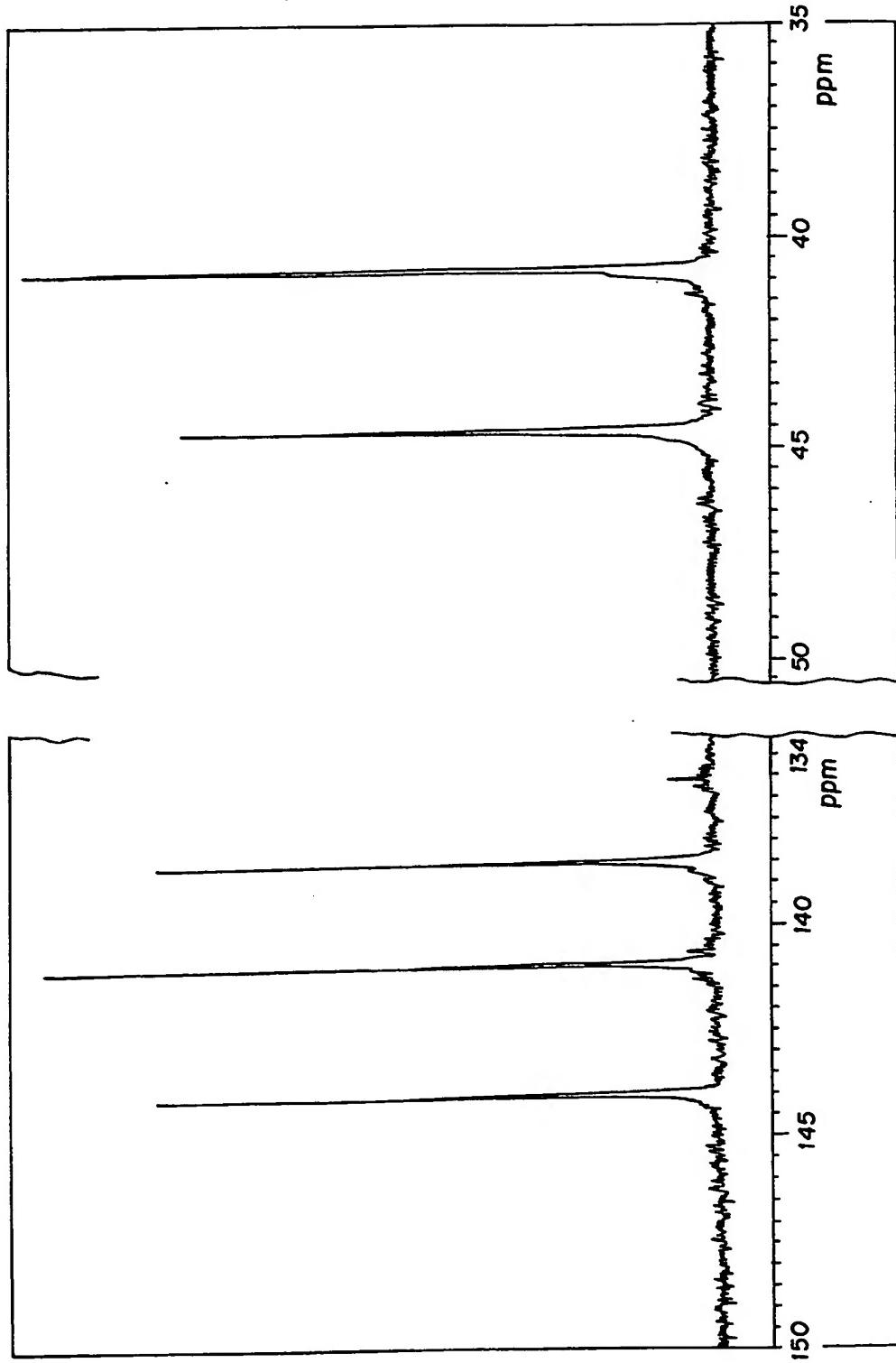
10/
15

第 15 図



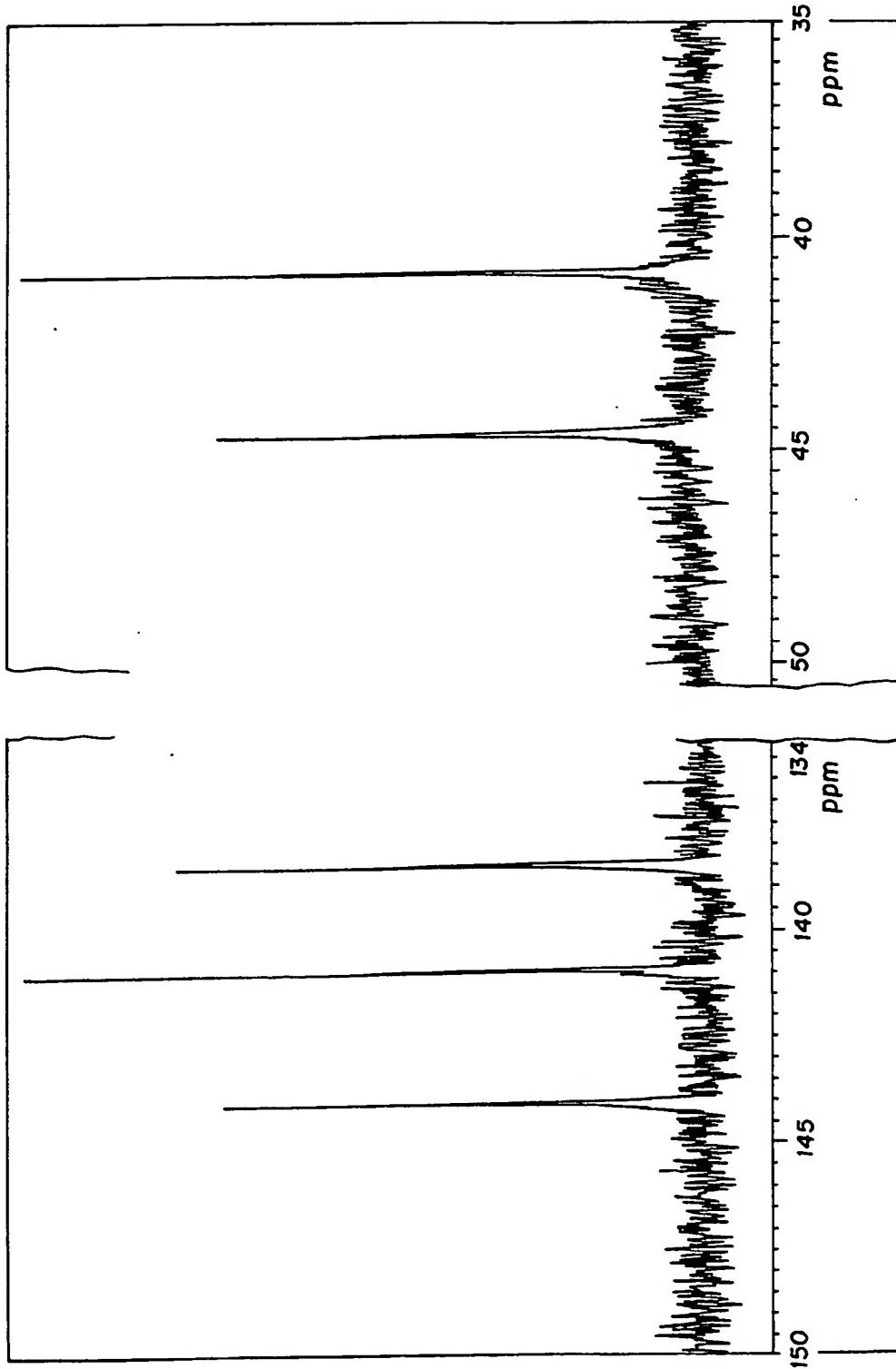
11
15

第 16 図



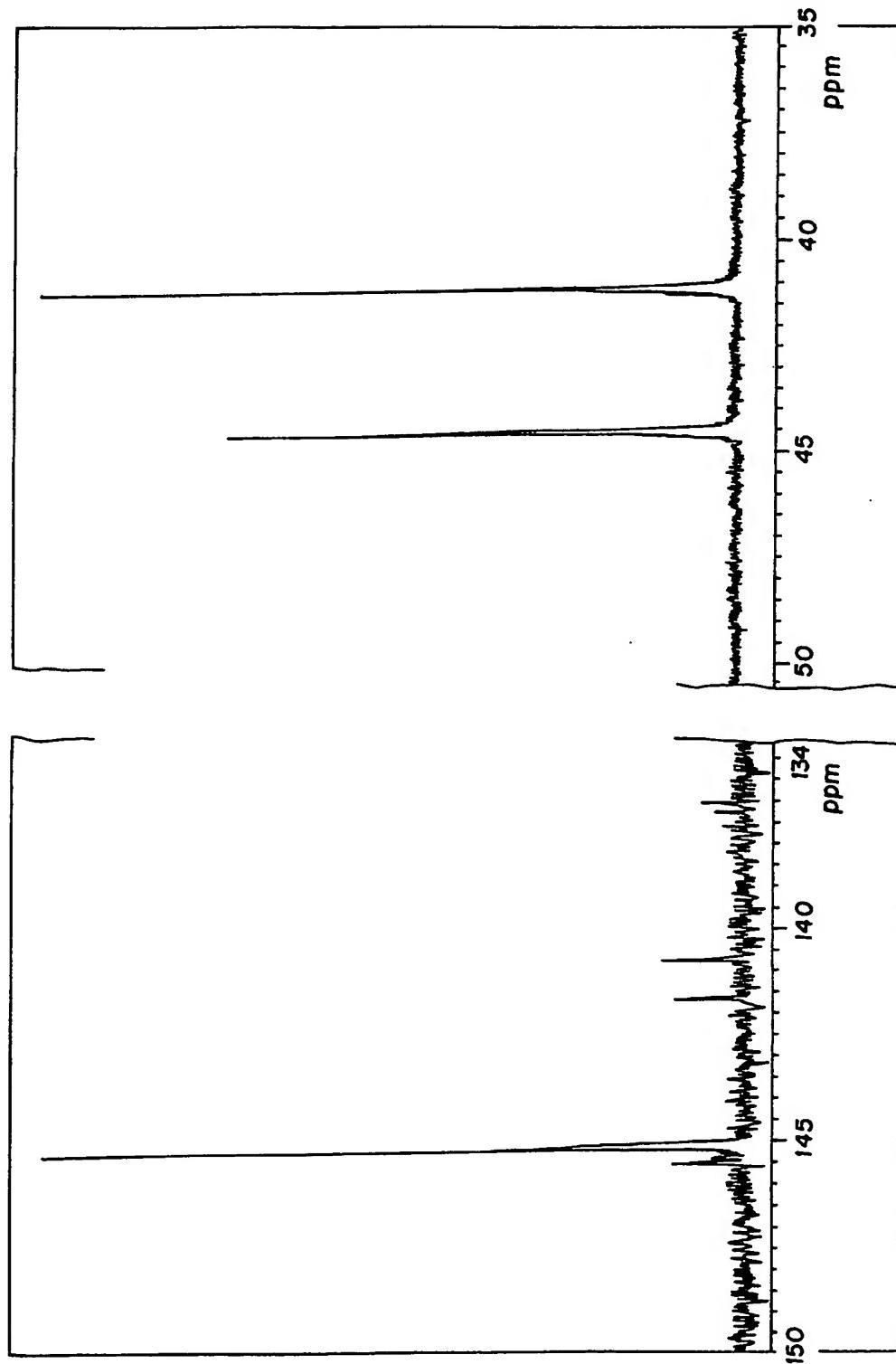
12/
15

第17図



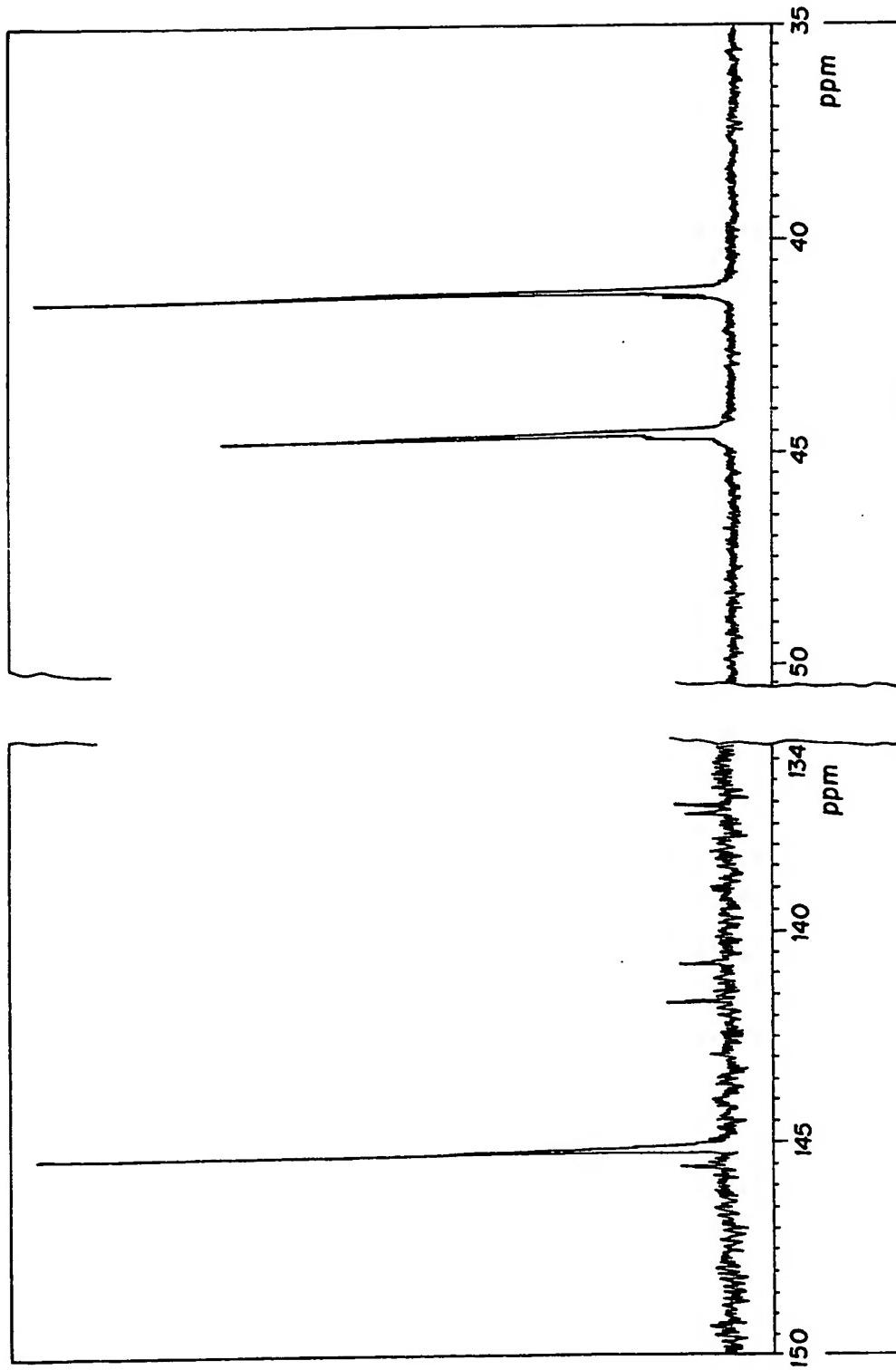
13/
15

第18図



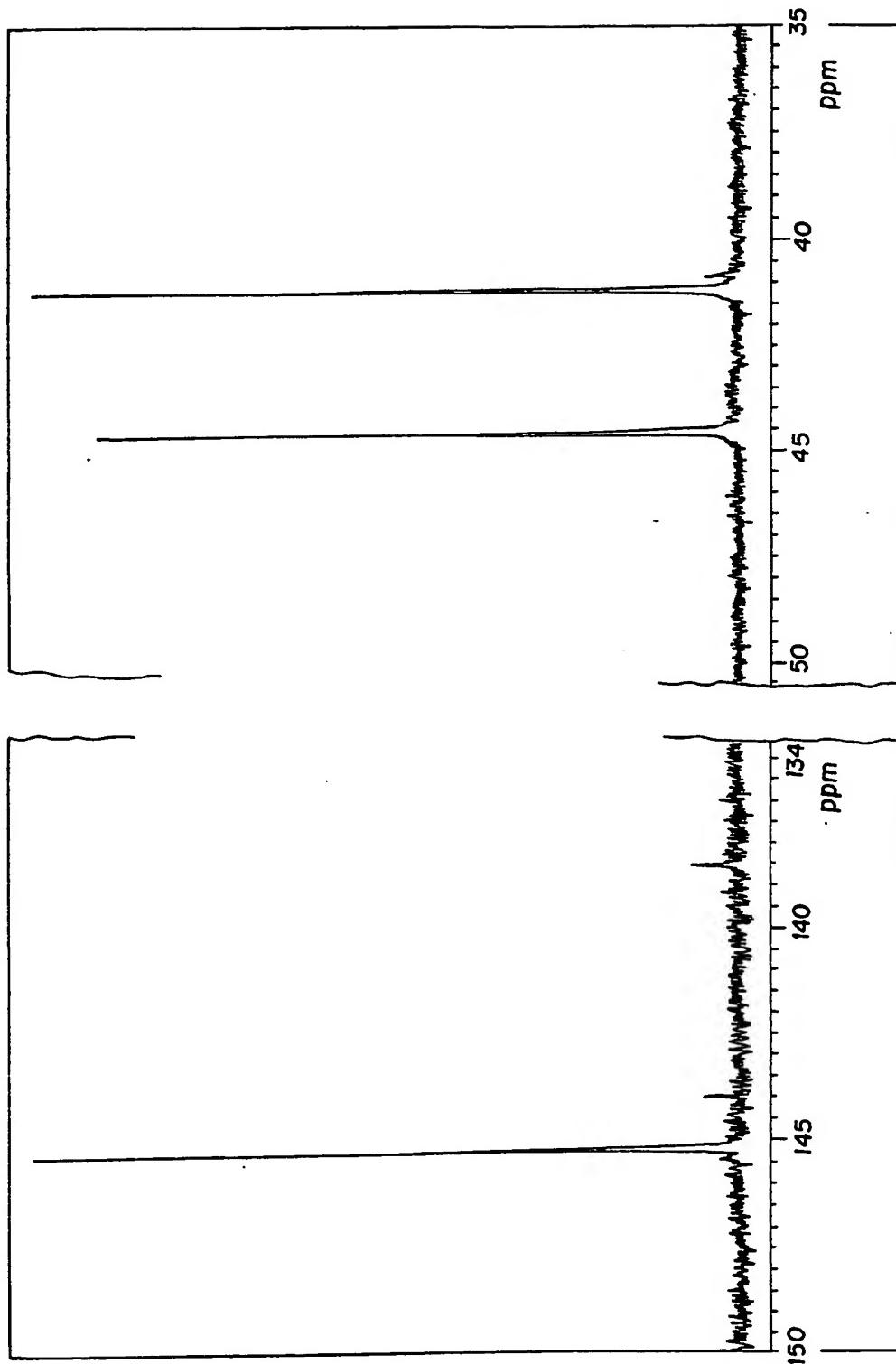
14
15

第19図



15
15

第20図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP90/01214

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl⁵ C08F12/32

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

| Classification System | Classification Symbols |
|-----------------------|--|
| IPC | C08F12/00-12/36, C08F112/00-112/36, C08F212/00-212/36 |

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

Jitsuyo Shinan Koho 1947 - 1990
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1973 - 1990

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *

| Category * | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ |
|------------|--|-------------------------------------|
| Y | JP, B1, 48-40079 (Hitachi, Ltd.), November 28, 1973 (28. 11. 73), (Family: none) | 1-7 |
| Y | JP, B1, 46-8988 (Chisso Corp.), March 6, 1971 (06. 03. 71), (Family: none) | 1-7 |
| Y | JP, A, 61-167901 (Asahi Glass Co., Ltd.), July 29, 1986 (29. 07. 86), (Family: none) | 1-7 |

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"g" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

| | |
|--|--|
| Date of the Actual Completion of the International Search December 10, 1990 (10. 12. 90) | Date of Mailing of this International Search Report December 25, 1990 (25. 12. 90) |
| International Searching Authority Japanese Patent Office | Signature of Authorized Officer |

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 90/01214

I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類 (IPC) Int. CL⁵
C08F12/32

II. 国際調査を行った分野

調査を行った最小限資料

| 分類体系 | 分類記号 |
|------|--|
| IPC | C08F12/00-12/36, C08F112/00-112/36, C08F212/00-212/36 |

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

日本国实用新案公報 1947-1990年

日本国公開実用新案公報 1973-1990年

III. 関連する技術に関する文献

| 引用文献の カタゴリー | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 請求の範囲の番号 |
|----------------|---|----------|
| Y | JP, B1, 48-40079 (株式会社 日立製作所), 28. 11月. 1973 (28. 11. 73), (ファミリーなし) | 1-7 |
| Y | JP, B1, 46-8988 (チッソ株式会社), 6. 3月. 1971 (06. 03. 71), (ファミリーなし) | 1-7 |
| Y | JP, A, 61-167901 (旭硝子株式会社), 29. 7月. 1986 (29. 07. 86), (ファミリーなし) | 1-7 |

※引用文献のカタゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の
 日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出
 論と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解
 のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新
 規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の
 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進
 步性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリーの文献

IV. 認証

| | |
|---------------------------|---------------------------|
| 国際調査を完了した日 10. 12. 90 | 国際調査報告の発送日 25.12.90 |
| 国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP) | 権限のある職員 特許庁審査官 伏見隆夫 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.